This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

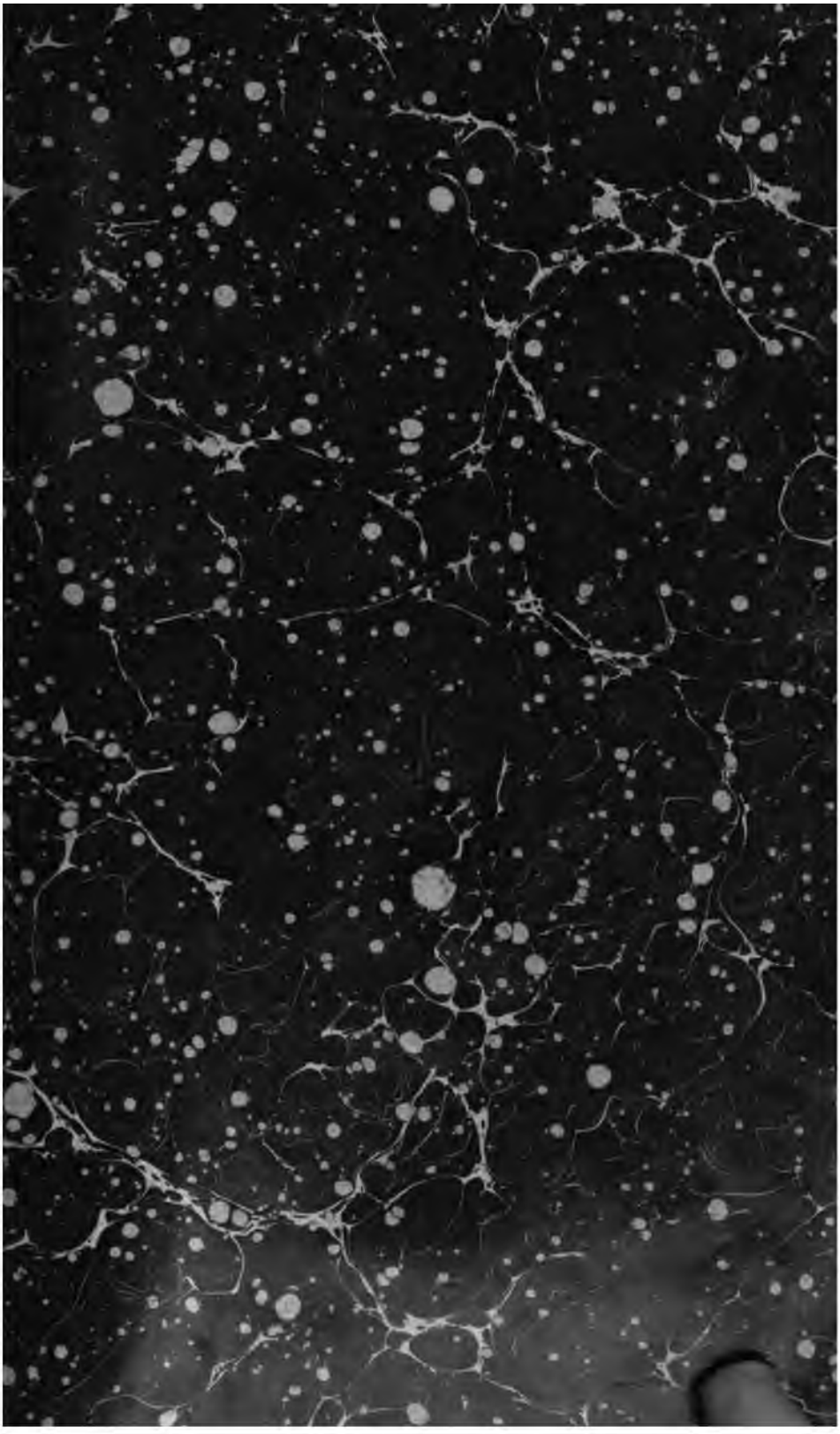
À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

UC-NRLF
B 3 961 782

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Class



RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

PAR

MM. W. A. VAN DORP. A. P. N. FRANCHIMONT.
S. HOOGEWERFF. E. MULDER. G. J. W. BREMER. J. F. EYKMAN.
A. F. HOLLEMAN et C. A. LOBRY DE BRUYN.

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. L. ARONSTEIN, H. BEHRENS, H. ELION, H. J. HAMBURGER,
J. D. VAN DER PLAATS,
P. VAN ROMBURGH, H. P. WIJSMAN Jr.,
E. COHEN, W. STORTENBEKER et H. C. WIND.

Tome XV.

LEIDE. - A. W. SIJTHOFF.
1896.

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF,
E. MULDER, G. J. W. BREMER,
J. F. EYKMAN, A. F. HOLLEMAN et C. A. LOBRY DE BRUYN.

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. L. ARONSTEIN, H. BEHRENS, H. ELION, H. J. HAMBURGER,
J. D. VAN DER PLAATS,
P. VAN ROMBURGH, H. P. WIJSMAN Jr.,
E. COHEN, W. STORTENBEKER et H. C. WIND.

TOME XV.

LIBRARY
UNIVERSITY

LEIDE
A. W. SIJTHOFF, Editeur
1896.

CHEMISTRY
LIBRARY

GENERAL

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur un peroxy-azotate d'argent,

PAR *M.M.* E. MULDER ET J. HERINGA.

(*Premier Mémoire*) [1]).

Dans le voltamètre à argent il se forme à l'anode une petite quantité d'une matière noire et noirâtre; cette observation nous fit étudier la combinaison noire et cristalline, formée (en travaillant avec le voltamètre à argent) dans certaines circonstances dans l'électrolyse d'une solution aqueuse d'azotate d'argent, et découverte par RITTER en 1804. Ce composé [2]) a été l'objet de plusieurs études d'expérimentateurs habiles, mais pourtant la connaissance de cette combinaison intéressante est loin d'être complète; et après le travail qui est présenté ici, il reste encore beaucoup à faire aussi pour des études ultérieures.

---

[1]) Mémoire présenté à l'Académie royale des Sciences à Amsterdam le 28 Septembre 1895.

[2]) La littérature détaillée sur ce sujet se trouve dans:

Gmelin-Kraut T. III (métaux) p. 914 (1875); Graham-Otto (4 édit.) T. II p. 825; Dict. de Chim. de Wurtz, art. argent, p. 366; l. c. Supplém. I, art. argent p. 198; l. c. Supplém. II, art. argent, p. 362 (1892). Voir encore: Ann. de Ch. et de Phys. Sér. 5, T. XXI, p. 174 (1880); Compt. rend. T. **94**, p. 573, 653 (1880); (Bull. Soc. Chim. (2) **34**, 138).

Le dit composé serait d'après Ritter un peroxyde d'argent, et de même suivant Wallquist; mais d'après Fischer, Gmelin et Mahla, la combinaison contient de l'azote (en forme d'azotate d'argent), ce qui est aussi l'opinion de M. Berthelot qui en fit une étude sérieuse il y a quelques années. Cet éminent savant considère le composé plutôt comme le sel d'argent d'un acide argento-azotique, ayant de l'analogie avec les acides phosphomolybdiques, etc. (voir plus loin).

Mahla donne à ce corps la formule:

$$5\,Ag_2O_2 . 2\,AgAzO_3 . H_2O;$$

Fischer celle-ci:

$$2\,Ag_2O_2 . AgAzO_3 . H_2O,$$

et M. Berthelot la formule:

$$[2\,Ag_2O_3 . AgAzO_3]^2 . H_2O,$$

ou en le considérant comme le sel d'argent d'un acide argento-azotique:

$$(4\,Ag_2O_3 . Az_2O_5)\,Ag_2O + H_2O$$

(ou $(4\,AgO_3 . AzO_5)\,AgO + HO$,

comme on le trouve dans l'original, pour les valeurs des symboles adoptées auparavant).

Les différences sont relativement grandes. M. Berthelot suppose, que les expérimentateurs antérieurs n'ont pas évité un long contact du corps avec de l'eau, et ne se sont pas servis toujours de méthodes de dosage qui méritent confiance entière.

Dans la formule de Fischer et celle de M. Berthelot la relation entre l'argent et l'azote est la même, mais Fischer accepte la présence de Ag_2O_2 (ainsi que Mahla), et M. Berthelot celle de Ag_2O_3. La différence se rapporte donc surtout à l'oxygène qui devient libre (quand le peroxyde d'argent se transforme en oxyde argentique Ag_2O), nommé oxygène excédant, et la teneur en eau (en supposant, que le composé contient un peroxyde, de l'azotate d'argent, et de l'eau).

Comme source d'erreur, se présentant lors de la préparation, on pourrait s'imaginer (outre celle supposée par M. Berthelot), que le corps noir tout simplement n'est pas chimiquement pur, même quand il se trouve encore dans la solution d'azotate d'argent; dans ce cas l'analyse la plus minutieuse dirait peu. En acceptant, que le composé noir soit décomposé sous l'influence de l'eau, il s'en suivrait avec assez d'évidence, que la concentration de la solution aurait de l'influence sur la composition du produit; et c'est pour cette raison, qu'on a fait une étude spéciale dans cette direction, et préparé le corps de Ritter, en partant de solutions de diverse concentration d'azotate d'argent. Outre l'analyse du produit, on a déterminé aussi la quantité formée, et cela en rapport avec la quantité d'argent déposée à l'autre électrode (voir plus loin). L'acide azotique devient libre dans la réaction, et celui-ci pourrait influencer à un haut degré la quantité et la qualité du produit; aussi a-t-on fait une série d'expériences, ayant pour but de neutraliser plus ou moins, ou presque totalement, la solution pendant la préparation. On donnera successivement les détails des recherches dans les pages suivantes, ainsi que ceux des méthodes d'analyse suivies.

Mode de préparation. Dans un réservoir de platine (d'une capacité d'environ 1 litre), rempli pour la plus grande partie avec la solution d'azotate d'argent, comme cathode, se trouve un petit réservoir de verre (pour recevoir le corps en question), placé sous l'anode formé par un fil de platine (l'un des bouts se trouvant près du fond). Voir pour les détails plus loin.

Comme source d'électricité on employa une pile thermoélectrique de Gülcher, de 50 couples. Dans les expériences à décrire on a à distinguer deux catégories, à savoir celles avec et celles sans neutralisation de la solution pendant la préparation du composé noir cristallin.

Expériences sans neutralisation de la solution.

Le réservoir de platine, servant de cathode, est placé sur une lame de platine, en communication avec l'électrode négative de la pile. Comme anode on emploie un fil de platine relativement mince. Pendant le procédé, des cristaux du composé noir se détachent presque continuellement, et viennent tomber dans le petit réservoir de verre (placé dans la solution au fond du réservoir de platine). Les cristaux, de belles aiguilles, formées pourtant par des octaèdres accolés, s'aggrandissent, même après avoir été détachées (mais restant en contact), le composé noir étant un assez bon conducteur de l'électricité, ce qui du reste ressort de la formation d'une végétation (agglomération d'aiguilles), qui se présente. Les octaèdres peuvent devenir de temps en temps assez larges, mais sont généralement seulement distincts à la loupe ou au microscope. Les cristaux ont un éclat très vif, et une couleur qu'on nomme ordinairement noire, mais qui vire plutôt au brun foncé (voir plus tard).

L'expérience étant achevée, les cristaux sont mis sur un filtre humecté (et de papier buvard laissant filtrer très vite), lavés ensuite rapidement, mais pourtant avec soin. Car on lave la masse, jusqu'à ce que le liquide filtré n'accuse plus de réaction avec l'acide chlorhydrique dilué, pour mettre alors encore 2 ou 3 fois de l'eau sur le filtre. Le filtre humide est ensuite placé sur du papier buvard, renouvelé quelques fois; alors la masse est portée sur du papier buvard qu'on renouvelle en secouant tant soit peu la masse (sans la presser, selon l'avis de M. Berthelot), jusqu'à ce qu'elle soit aussi sèche que possible; cette opération réussit facilement, les cristaux cédant l'eau très vite. Cela ressort aussi de la vitesse avec laquelle la masse cristalline atteint un poids sensiblement constant, le corps étant placé sous un exsiccateur avec de l'acide sulfurique et du sodium.

On a fait du reste aussi des expériences en laissant les cristaux longtemps en contact avec de l'eau, pour en connaître l'influence.

Expériences avec neutralisation de la solution.

Il y a à distinguer deux modes de neutralisation mis en usage, soit une neutralisation de la solution A en dehors du réservoir de platine, et B dans le réservoir comme tel; dans ces deux cas par du carbonate d'argent, comme il était à prévoir.

A. La solution fut tenue aussi neutre que possible; on enlevait pendant l'expérience de temps en temps avec une pipette une partie de la solution près de l'anode; on filtra sur du carbonate d'argent et on laissa le liquide filtré couler de nouveau dans le réservoir de platine (près du bord, donc près de la cathode). Malgré le mouvement occasionné par cette opération au sein du liquide, le corps de Ritter continua à se former. La solution du réservoir resta pourtant quelque peu acide, quoique le liquide filtré fût neutre.

B. Les autres dispositions restaient exactement les mêmes que dans les expériences sans neutralisation; et cela aussi quand le carbonate d'argent fut mis dans le petit réservoir de verre, de sorte que les cristaux du corps de Ritter étaient comme entourés de carbonate d'argent, et la neutralisation pouvait atteindre un maximum. Après l'expérience le carbonate d'argent se laissa facilement éloigner par un lavage avec de l'eau, les cristaux ayant un poids spécifique relativement grand.

Reconstitution de la solution d'azotate d'argent après l'expérience. La grande quantité de ce sel, dont on se sert, rend bien nécessaire de reconstituer d'une façon pratique la solution devenue acide par l'expérience. Cela

se fait en filtrant sur du carbonate d'argent. Après une partie du liquide filtré, de volume connu, est évaporé; on pèse le résidu d'azotate d'argent. La solution est portée au titre voulu, en y ajoutant un poids déterminé d'azotate d'argent et enfin de l'eau jusqu'à un volume déterminé, soit un litre; ou, en ajoutant à une partie de l'eau jusqu'à un volume exigé, selon qu'on désire une solution de concentration plus forte ou plus faible.

On se servait d'abord d'une solution normale, soit 169.55 gr. d'azotate d'argent (et moins que cela) dans un litre de la solution; mais plus tard on a employé des solutions contenant jusqu'à 1000 gr. (soit 1 kilogr.) d'azotate d'argent dans 1 litre de la solution. Il n'y a pas de raison pour aller encore plus loin, comme on le verra de suite. On déterminera plus tard la limite de formation (s'il y en a), en travaillant avec des solutions de plus en plus diluées.

Méthodes de dosage. Il faut doser de l'argent, de l'azote, de l'oxygène et, d'après les expérimentateurs précédents, encore de l'hydrogène. Quant à l'oxygène, il faut distinguer la partie de l'oxygène, qui devient libre assez facilement, ou l'oxygène dit excédant, et l'autre partie, combinée à l'argent sous forme d'oxyde argentique Ag_2O, à l'azote sous forme de AzO_3, et à l'hydrogène sous forme d'eau H_2O (on comprend, que cette manière de s'exprimer tend seulement à donner une idée de la structure du corps, en vue des méthodes de dosage à suivre). L'argent peut être présent comme un peroxyde (Ag_2O_2, Ag_2O_3), peut-être en même temps aussi comme Ag_2O; ce dernier est en tout cas à admettre dans l'azotate d'argent $AgAzO_3$, dont la présence pourrait être supposée dans le composé noir cristallisé.

Les dosages de Ag, Az, O et de H_2O plus en détail. On a tâché de combiner exactitude et diversité dans les méthodes employées pour le dosage. Ce contrôle est absolument nécessaire pour le corps qui nous occupe; ce dont on peut du reste se convaincre dans ce qui suit.

Argent. On a dosé l'argent, entre autres, sous forme d'oxyde argentique qui reste, après extraction avec de l'eau de l'azotate d'argent (voir plus tard), dans le tube en U (chauffé d'abord). Une petite quantité d'oxyde argentique est entraînée, et de même il reste un peu de cet oxyde après évaporation et en reprenant le résidu avec de l'eau; on le porte sur un petit filtre (pesé d'avance) [méthode (a)].

Comme contrôle une partie de l'oxyde argentique est calcinée, et l'argent restant est pesé (b) dans quelques expériences. Aussi a t-on calciné le composé noir cristallin, et dosé l'argent qui reste; ceci doit pourtant être fait avec précaution, en chauffant graduellement, d'abord p. e. à 50°, etc. (c).

L'argent est aussi dosé en chauffant le composé noir d'abord avec de l'eau; on ajoute ensuite graduellement de l'acide azotique, jusqu'à ce que tout soit dissous, et l'on précipite après avec de l'acide chlorhydrique (d).

Oxygène (sans oxygène excédant). Il est à déduire de l'oxyde argentique Ag_2O trouvé (voir en haut a), et de la quantité d'azotate d'argent $AgAzO_3$, trouvée de même, en additionnant ces deux quantités. On reste bien ainsi dans le cadre d'un dosage direct.

L'oxygène excédant est dosé indirectement en général, en chauffant la matière, mise dans un tube en U, dans un bain de limaille de cuivre très fine. L'oxygène est aussi dosé directement (voir plus loin), mais cette méthode n'est pas aussi correcte. Il est vrai que l'oxygène dosé indirectement par la différence en poids avant et après l'échauffement, inclut aussi l'eau, peut-être présente dans le composé. Mais cette quantité peut être très restreinte; en tout cas, l'eau est à doser et a été dosée directement, de sorte que le dosage de l'oxygène excédant par voie indirecte peut atteindre un degré de sûreté vraiment surprenant, comme on va le voir. Cela tient, entre autres, à ce que la différence de poids du tube en U peut

être déterminée très correctement, en travaillant d'ailleurs à la fin de l'expérience dans un courant d'air sec (en suivant la voie indirecte de dosage); voir pour plus de détails, le dosage de l'eau.

Eau. Il était important de savoir, si le composé noir contient de l'eau. L'eau, devenant libre probablement en même temps que l'oxygène excédant, doit être dosée directement, et on employa pour ce but des tubes remplis de chlorure de calcium. La matière se trouvait dans un tube en U, chauffé dans un bain de limaille de cuivre (comme on vient de le dire), qui se prêtait très bien à ce but; le tube en U était combiné avec deux tubes contenant du chlorure de calcium (de chaque côté un), chacun de ces deux tubes étant relié avec un tube rempli en partie avec de l'acide sulfurique (qui ne furent pas pesés). Un des deux derniers tubes fut encore combiné avec un tube rempli de chaux sodée et de chlorure de calcium, car à la fin de l'opération on doit laisser passer un courant d'air sec; on se servit pour ce but d'abord d'un aspirateur, et dans d'autres expériences plus tard d'un gazomètre.

On avait au début de ces expériences un obstacle à vaincre, la décomposition pouvant aller un peu trop vite, et une petite quantité de matière pouvant être lancée dans un des tubes à chlorure de calcium. Mais cette difficulté fut évitée bientôt, en fermant dans la première phase de l'expérience les deux tubes extrêmes aux bouts, et en chauffant graduellement à des températures plus hautes, d'abord quelque temps à 50°, etc. (voir les données plus tard).

Azote. On a dosé l'azotate sous forme d'azotate d'argent, et comme azote. La masse, après avoir été chauffée dans un tube en U, et après avoir perdu son oxygène excédant (et peut-être de même un peu d'eau), est traitée avec de l'eau, la solution est évaporée ensuite à sec, et le résidu repris avec de l'eau (filtré d'un peu d'oxyde argentique Ag_2O); la solution est évaporée de nouveau dans un creuset de porcelaine; on dose ainsi l'azote

comme azotate d'argent. un des corps constituants, pour ainsi dire, du composé noir. L'évaporation se fit sur un bain d'eau (avec le soin nécessaire), et le creuset fut placé enfin dans une étuve. On comprend, que le résultat peut être très correct, et surpasser dans ce cas le dosage de l'azote suivant la méthode de Dumas. Mais cette méthode classique a été suivie de même, en se servant du reste (en vue de la quantité relativement grande d'oxygène devenant libre) d'une longue couche de cuivre en grains (obtenue par réduction d'oxyde cuivrique en grains), placée en avant dans le tube à combustion, suivie d'une couche (plus en avant encore dans le tube) d'oxyde cuivrique (en vue d'une teneur du cuivre en hydrogène, zinc, etc.; précaution, prise toujours du reste, en se servant de cette méthode). Quand on n'emploie pas une couche assez longue de cuivre (p. e. en grains), on risque de trouver une teneur en azote trop grande, par suite de l'oxygène qui est contenu dans le gaz. Et c'est ce qui peut arriver encore, quand la matière n'est pas mêlée intimement avec l'oxyde cuivrique, ou en chauffant trop vite, de sorte que l'oxygène n'a pas eu le temps d'oxyder le cuivre. Le mieux est de suivre les deux méthodes différentes; elles se contrôlent l'une l'autre. Il est à présumer, que quelques expérimentateurs se sont trompés un peu à cet égard, et c'est surtout fâcheux avec un corps tel que celui qui nous occupe, dont la teneur en azote et relativement petite et celle en oxygène grande, et qui perd une partie de l'oxygène très facilement. Quand on ne contrôle pas les méthodes suivies, on peut être sûr d'avance, que les résultats ne sauraient être corrects, ou la bonne fortune devrait venir en aide.

Sommaire quant aux dosages. En prenant la somme des quantités de l'oxyde argentique Ag_2O, de l'azotate d'argent $AgAzO_3$, de l'oxygène excédant O, et de l'eau H_2O, d'une même quantité de matière (ces corps étant isolés d'après les méthodes décrites),

celle-ci est égale à cette quantité de matière. Soit cette somme:

$$a\,Ag_2O + b\,Ag\,Az\,O_3 + c\,O\,(\text{excédant}) + d\,H_2O.$$

On s'est du reste servi de différentes méthodes de dosage (voir auparavant). Pour ce qui concerne l'eau, on n'a pas fait usage de la méthode de l'analyse élémentaire (en tout cas à modifier pour le but proposé), cela n'étant presque pas exécutable en vue de la petitesse de la quantité d'eau en rapport avec la teneur en azote et oxygène. L'eau a été pourtant dosée d'une façon directe (voir auparavant), et plus ou moins de même par voie indirecte (se basant du reste alors sur une formule). Ajoutons enfin que la dite somme, étant égale à la quantité de matière initiale, offre un contrôle de grande valeur pour l'étude de la composition du corps.

On fera suivre à présent les données numériques des analyses de plusieurs préparations, qui seront numérotées (la préparation ayant eu lieu sans neutralisation ou avec neutralisation).

Analyses du composé noir argentique préparé sans neutralisation.

N°. 13. (sans neutralisation). La concentration de la solution fut celle de 500 gr. d'azotate d'agent dans 1 litre (de la solution). Une quantité de 0.9942 gr. du composé noir (fait par électrolyse de cette solution, le produit étant lavé et séché aussi vite que possible), fut chauffée d'abord jusqu'à et à 150°. La dite quantité perdit alors en poids 0.0877 gr., le résidu resta constant en le chauffant ensuite de 150°—250° (pendant environ une heure, comme c'était le cas la première fois). Nulle trace d'eau ne se laissait voir dans la partie effilée du tube en U. En traitant la masse avec de l'eau, d'après la méthode décrite, 0.1801 gr. d'azotate

d'argent $AgAzO_3$ furent extraits; on trouva 0.7261 gr. d'oxyde argentique Ag_2O comme résidu, ce qui donne:

oxyde argentique	0.7261	gr.
azotate d'argent	0.1801	„
oxygène excédant (+ un peu d'eau?)	0.0877	„
la somme de	0.9939	gr.

La quantité de la matière primitive étant 0.9942 gr., cela fait une différence de 0.0003 gr., ce qui n'est pas beaucoup certainement. Les 0.0877 gr. d'oxygène excédant (+ un peu d'eau) font 8.82 p. sur 100 p. de matière (voir plus loin).

En calculant l'argent de l'oxyde argentique trouvé, on arrive à 67.99 p. d'argent sur 100 du composé argentique. La quantité d'azotate d'argent correspond avec 11.49 p. d'argent sur 100 p. du corps noir. Donc la quantité totale en argent est: 67.99 + 11.49 = 79.48 p. 100 d'argent.

Il n'était pas superflu de s'assurer de la pureté de l'oxyde argentique isolé. Une quantité de 0.6753 gr. de cet oxyde argentique (enlevé du tube en U, qui était séché d'abord en chauffant dans un courant d'air sec) donna 0.628 gr. d'argent ou 92.98 p. 100 (Ag_2O contenant 93.09 p. 100, on a par conséquent une différence de 0.11 p. 100). Et en calculant l'argent trouvé par calcination sur la quantité totale de l'oxyde argentique trouvé, on arrive à 67.91 p. sur 100 p. du composé noir. L'azotate d'argent donnant 11.49 p. 100 (voir en haut), la quantité totale en argent serait 67.91 + 11.49 = 79.40, ce qui ne diffère guère du résultat donné en haut.

Environ un mois plus tard le même produit fut chauffé dans un creuset en porcelaine au bain d'air, et calciné ensuite. On partait de 0.5406 gr. de matière. On trouva:

			perte sur 100 p. du composé noir:	
jusqu'à et à	50°	(une heure)	0	(la température n'a pu être si bien réglée que dans l'expérience précédente).
„ „ „	96°	„	2.98	
„ „ „	150°	„	8.42	
„ „ „	195°	„	8.56	
„ „ „	250°	„	9.16.	

En calcinant il resta 0.4304 gr. d'argent, ou 79.61 p. 100.

En calculant la composition du corps noir en oxyde argentique, azotate d'argent et oxygène excédant sur 100 p., on a (voir p. 11):

oxyde argentique	73.03
oxygène excédant	8.82
azotate d'argent	18.11
	99.96.

Et en calculant l'azote de l'azotate d'argent (étant 1.49 p. 100), et l'oxygène restant (= oxygène total-oxygène excédant) par l'oxyde argentique et l'azotate d'argent, tous deux trouvés (étant 10.15 p. 100), on a:

Argent	79.48	
Azote	1.49	
Oxygène excédant	8.82	18.97
Oxygène restant	10.15	
	99.94.	

Le soi-disant „oxygène excédant" inclut un peu d'eau (etc.).

Le dosage suivant de l'eau n'est qu'un dosage provisoire, et plus tard suivront plusieurs autres qu'on peut considérer comme étant faits dans des circonstances plus favorables. Car dans le dosage en question un peu de matière fut entraînée, par le courant de l'oxygène excédant, du tube en U dans un des deux tubes à chlorure de calcium. La conséquence fut naturellement, que la perte en poids en chauffant fut un peu trop forte, à savoir 0.1173 gr.

en partant de 1.3047 gr. du corps noir. En admettant que la matière contienne 8.82 p. 100 d'oxygène excédant (avec un peu d'eau?), 1.3047 gr. de matière auraient dû perdre 0.1150 gr. (au lieu de 0.1173 gr.; car on a 100 : 1.3047 = 8.82 : x; x = 0.115 gr.). Cela étant supposé, 0.1173 — 0.115 = 0.0023 gr. de matière seraient entraînés par le courant d'oxygène. L'augmentation en poids des deux tubes à chlorure de calcium étant 0.0071 gr., cela fait 0.0071 — 0.0023 = 0.0048 gr. pour l'eau (?). Mais il faut observer, que l'expérience exigeait beaucoup de temps, et que les tubes (à chlorure de calcium), combinés avec le tube en U par des tubes de caoutchouc, avaient le temps d'enlever de l'eau à l'air humide environnant; et des expériences de contrôle ont fait voir, que l'augmentation en poids pour chaque tube à chlorure de calcium monte dans ces circonstances à environ 0.001 gr. (l'expérience exigeant plusieurs heures). C'est pourquoi on se passera plus tard de l'emploi de tubes de caoutchouc, et on fera combiner tous les tubes à l'émeri, en se servant d'un gazomètre. Mais en ne prenant pas cela en considération, la conclusion est encore, que le composé ne contient pas d'eau comme corps constitutant. Car d'après la formule p. e. de Fischer le composé contiendrait 2.63 p. 100 d'eau, et d'après celle de M. Berthelot 1.27 p. 100, soit la moitié. Calculé pour 1.27 p. 100, une quantité de 1.3047 gr. de matière donnerait 0.01656 gr., soit 16 milligr. d'eau, théoriquement. En supposant la quantité trouvée 0.0048 gr., soit 5 milligr. (ce qui n'est pas du tout ainsi; voir en haut), ce serait encore $\frac{1}{3}$ de la quantité théorique pour la dite formule. Or on comprend, qu'un produit tel que le composé noir doit bien contenir un peu des substances de la solution, soit eau, acide azotique libre, et azotate d'argent libre, le composé n'étant pas purifié par recristallisation. Pour ce qui regarde p. e. l'eau, les cristaux peuvent inclure de petites quantités de cette substance, qui ne peuvent pas s'évaporer sous l'exsiccateur. En tout cas, on n'a pas vu de trace d'eau se condenser sur les parois de

la partie effilée du tube en U, de sorte que la petite augmentation en poids des tubes (à chlorure de calcium) pourrait être aussi occasionnée par quelque autre substance. Comme on le verra plus loin, on a pu régler l'expérience de telle manière qu'absolument rien de la substance ne soit entraîné du tube en U par l'oxygène excédant.

On pourrait supposer encore, que le composé noir contienne bien de l'eau, mais que sous l'exsiccateur avec de l'acide sulfurique et du sodium l'eau soit éliminée pour la plus grande partie. Mais la perte en poids du corps noir, le poids étant devenu sensiblement constant dès la préparation (ce qui exige environ 2—3 heures), est trop petite (voir plus loin) pour pouvoir maintenir une telle supposition. Aussi les cristaux ont-ils la même couleur et le même éclat après quelques mois (étant conservés dans des tubes); et on n'a jamais vu les cristaux se désagréger, étant placés dans des circonstances ordinaires.

Plus tard on donnera des dosages d'eau d'autres préparations.

Sur un calcul théorique de contrôle. La plupart des analyses du corps noir font accepter comme expression de la composition la formule $3\,Ag_2O\,.\,5\,O\,.\,AgAzO_3$, qui exige 8.46 p. 100 pour l'oxygène excédant (voir plus loin). En prenant pour le moment la valeur trouvée de 8.82 p. 100 (on a trouvé encore des valeurs un peu différentes, comme cela s'entend), cela donnerait une différence de $8.82 - 8.46 = 0.36$ p. 100. La valeur 8.82 se rapporte à l'oxygène excédant + un peu d'eau (ou d'autres substances volatiles); on a donc (en supposant qu'on ait seulement affaire avec de l'eau) environ 0.36 p. 100 pour la teneur en eau. On aurait donc sur 100 gr. du composé noir 0.36 gr. d'eau, ou dans 1.3047 gr. (pour prendre le dernier dosage) 0.00469 gr. d'eau ($100 : 1.3047 = 0.36 : x$; $x = 0.00469$ gr.), et il fut trouvé 0.0048 gr., y compris l'eau attirée de l'air humide. Comme on verra plus tard, il y a encore des sources d'erreurs d'autre nature; on

attribuera donc à ce résultat de calcul la valeur qu'il mérite.

N°. 12. (sans neutralisation). La concentration de la solution fut celle de 300. On lava et sécha aussi vite que possible. On partait de 1.1723 gr. de matière. Les deux tubes avec de l'acide sulfurique restaient fermés aux bouts jusqu'à et à la température de 80° (voir auparavant). Absolument rien de la matière ne fut entraîné à cette température et en chauffant à une température plus haute. Après on fit passer un courant d'air sec, en se servant d'un aspirateur.

Dans la table suivante on désigne par

a la température jusqu'à et à laquelle on chauffa (1 heure à cette dernière, à commencer à 100°--105°; mais un temps relativement long était nécessaire pour atteindre la température voulue);

b l'augmentation en poids du tube à chlorure de calcium à gauche; à commencer à 100°—105°;

c la même augmentation pour un tel tube à droite (le plus près de l'aspirateur), à commencer à 100°—105°;

d la somme de ces augmentations en poids;

e donne la diminution en poids du tube en U avec la matière (chauffé dans un bain de limaille de cuivre; voir auparavant), déterminée depuis 100°—105°.

a	*b*	*c*	*d*	*e*	
50°	—	—	—	—	il ne fut pas pesé.
65°	—	—	—	—	
76°	—	—	—	—	
80°	—	—	—	—	
100°—105°	0.0014	0.0028	0.0042	0.0586	gr.
120°—125°	0.0009	0.0017	0.0026	0.0413	„
145°—150°	0.0012	0.0015	0.0027	0.0002	„
195°—200°	0.0009	0.0007	0.0016	0.0004	„
245°—250°	0.0009	0.0006	0.0015	0.0001	„
			somme	0.1006	„ ou

8.58 p. 100 de la matière.

La diminution de 0.0001 gr. est à considérer comme fortuite. En prenant pour l'eau l'augmentation de 0.0042 gr. (en réalité elle est moindre), cela donnerait 0.3 p. 100 d'eau. Pour le moment on ne saurait expliquer, comment il se fait que les tubes à chlorure de calcium finissent par donner une augmentation un peu moindre. Mais en prenant même la somme de 0.0042 + 0.0026 + 0.0027, et en la diminuant avec le minimum, soit 3 × 0.0015 gr., on a pour l'eau seulement 0.005 gr., soit 5 miligr. ou 0.4 p. 100; mais remarquons, que cette valeur est probablement trop grande.

Quoique la décomposition spontanée aille très lentement (voir plus tard), un peu d'oxygène (excédant) devient libre à la température ordinaire, quand la matière est conservée; et ceci a de l'influence sur le résultat de l'analyse. Dans le cas qui nous occupe, la quantité d'oxygène excédant est un peu moindre que dans d'autres dosages, et peut-être par suite d'une légère décomposition spontanée (la matière est conservée dans de petits tubes, le poids étant devenu sensiblement constant sous l'exsiccateur). Du jour de la préparation jusqu'au jour de l'analyse 53 jours s'étaient écoulés. Ce qui est encore à relever, c'est que les cristaux avaient conservé leur forme primitive après avoir été chauffés graduellement, comme on l'a dit, jusqu'à et à 245°—250°. Et ce qui est encore plus surprenant, la couleur était peu changée, et même l'éclat était resté encore, quoique à un degré beaucoup moindre. Il s'ensuit, que ce ne semble pas être une qualité du corps d'être décomposé tant soit peu avec explosion, ce qui pourtant peut avoir lieu en chauffant relativement vite (on n'aperçoit du reste rien d'une effective soi-disante détonation).

Qu'on répète enfin encore une fois de plus, que plus tard les tubes seront combinés à l'émeri (sans tubes de caoutchouc), et qu'on se servira d'un gazomètre (au lieu d'un aspirateur).

Le résidu fut extrait avec de l'eau, et la quantité de l'azotate d'argent et de l'oxyde argentique fut déterminée environ de la même manière que pour la préparation N°. 13. On trouva ainsi par voie directe:

	oxyde argentique	0.86	gr.
	azotate d'argent	0.2119	„
auparavant:	oxygène excédant (+ eau + etc.)	0.1006	„
	somme	1.1735	„

La quantité de matière primitive fut 1.1723 gr., de sorte que la somme est trop forte de 0.0012 gr.. Calculé sur 100 p. de matière (en se tenant à ce que l'expérience faisait connaître), on a:

oxyde argentique	73.44
azotate d'argent	18.07
oxygène excédant (+ eau + etc.)	8.58
	100.09

et en éléments:

Argent	79.84	
Azote	1.49	
oxygène excédant (+ etc.)	8.58	18.76
oxygène restant	10.18	
	100.09.	

N°. 21. Une quantité de 0.9117 gr. (la concentration fut celle de 500 gr.; on lava et sécha aussi vite que possible) fut chauffée dans un creuset de porcelaine dans un bain d'air (la température ne peut pas être si bien réglée que quand on se sert d'un tube en U et d'un bain de limaille de cuivre). On trouva:

temp. jusqu'à et à (pendant une heure):	diminution totale en poids:	calculé sur 100 p. de la matière:
50° C	0 gr.	0
95°—97°	0.0235 „	2.577
145°—150°	0.0775 „	8.501
195°—200°	0.0785 „	8.610
245°—250°	0.0796 „	8.731.

Après calcination il restait 0.7267 gr. d'argent ou 79.708 p. 100 (soit 79.71 p. 100) (méthode c).

Le composé noir avec de l'eau.

Le produit de la préparation N°. 21 fut traité avec de l'eau sur un filtre, l'entonnoir étant fermé par un petit bouchon, et la matière séjournant dans de l'eau. On suivait le même chemin dans l'analyse qu'en haut, et cela afin de bien pouvoir comparer les résultats. Le composé noir restait deux jours en contact avec de l'eau (pour l'analyse ci-dessus, il fut enlevé d'abord une quantité du produit du filtre). Le résultat fut le suivant, en partant de 1.3162 gr. de matière:

temp. jusqu'à et à (pendant une heure):	diminution totale en poids:	calculé sur 100 p. de la matière:
50°	0 gr.	0
95°—97°	0.0342 „	2.598
145°—150°	0.1115 „	8.471
195°—200°	0.1125 „	8.547
245°—250°	0.1142 „	8.676.

Après calcination il restait 1.0516 gr. d'argent ou 79.897 p. 100. Par suite du contact avec de l'eau pendant deux jours, l'argent n'est augmenté que de

79.897
79.708
0.189 p. 100.

Ce qui restait sur le filtre (après avoir enlevé la matière pour l'analyse précédente), séjournait encore deux jours (en tout quatre jours). Il en fut pris alors une quantité pour l'analyse suivante, en lavant d'abord, comme dans l'opération précédente, le produit sur le filtre, jusqu'à ce que le liquide filtré n'accusât plus de réaction sur de l'argent. En suivant encore la même voie, en partant de 1.1781 gr., on trouva:

temp. jusqu'à et à (pendant une heure):	diminution totale en poids:	calculé sur 100 p. de la matière:
50°	0 gr.	0
95°—97°	0.0274 „	2.326
145°—150°	0.0978 „	8.302
195°—200°	0.099 „	8.403
245°—250°	0.1011 „	8.581.

En calcinant après, il restait 0.9471 gr. d'argent ou 80.392 p. 100. Par le second traitement avec de l'eau la teneur en argent est par conséquent augmentée de:

80.392
79.897
0.495 p. 100,

donc relativement beaucoup plus que par le premier traitement. Et pendant les quatre jours:

0.189
0.495
0.684 p. 100 d'argent, donc moins que 1 p. 100, soit 0.7 p. 100 augmentation en argent. L'oxygène excédant est diminué graduellement, comme on l'a déjà dit:

8.731 p. 100
8.676 „ „
8.581 „ „

donc une différence totale de 0.15 p. 100.

L'expérience suivante prouve aussi, que l'eau décompose bien le composé noir, mais relativement lentement. Une quantité de matière, (concentration 170 gr.; sans neutralisation) ne surpassant pas 0.1 gr., fut broyée en poudre fine, et jetée avec de l'eau sur un filtre (l'entonnoir étant bouché). Après quelques jours l'eau fut renouvelée, plus tard chaque fois après quelques semaines. Et cette quantité relativement restreinte de matière donnait encore la réaction de l'argent et de l'acide azotique (avec de la diphénylamine), après quelques mois, soit sept mois (la solution étant concentrée par évaporation partielle). On fit de même avec une petite quantité de la matière non broyée en poudre, et après six mois les réactions de l'argent et de l'acide azotique s'accusaient encore très distinctement (la coloration en bleu ne laissait rien à désirer).

Il s'ensuit avec assez d'évidence, que la vitesse de décomposition du composé noir peut être ralentie, pour ainsi dire, tant que l'on veut.

Les cristaux après décomposition complète. Remarquons encore, que les aiguilles (chauffées graduellement) avaient conservé leur forme, ayant tout perdu sauf l'argent.

Avec neutralisation de la solution.

N°. 8 (avec neutralisation). Une quantité de 0.2886 gr. de matière fut chauffée dans un tube en U, d'abord jusqu'à et à 300° (en perdant 9.27 p. 100 en poids; il se peut du reste, que de l'oxyde argentique Ag_2O se soit décomposé), et calcinée après dans un creuset de porcelaine, donnant

0.2298 gr. d'argent (y compris, par le calcul, l'argent de la petite quantité de matière restée dans le tube qui avait été chauffé dans le bain et vidé), ou 79.62 p. 100 d'argent (méthode c).

La concentration fut celle de 300 gr. par litre. On lava et sécha aussi vite que possible.

N°. 10 (avec neutralisation). Une quantité de 0.488 gr. de matière donnait 0.5157 gr. de Cl Ag (méthode a), contenant 0.388167 gr. d'argent ou 79.54 p. 100; la concentration étant celle de 300 gr. par litre. On lava et sécha aussi vite que possible.

N°. 11 (avec neutralisation). 0.4269 gr. du composé argentique donnèrent 0.4503 gr. Cl Ag (d), correspondant à 0.338945 gr. d'argent ou 79.39 p. 100 d'argent. Un autre expérimentateur obtint de 0.454 gr. du même corps 0.4796 gr. de Cl Ag (d), ou 0.360995 gr. d'argent, correspondant à 79.51 p. 100 d'argent. La moyenne est 79.4 p. 100 d'argent. Concentration 300 gr. d'azotate par litre. On lava et sécha aussi vite que possible. C'est la seule expérience, dans laquelle le petit réservoir de verre (se trouvant dans la solution) fut rempli tout-à-fait avec du carbonate d'argent, pour rendre la solution aussi neutre que possible. Il n'y avait pas de difficulté à débarrasser le composé noir cristallin du carbonate (présent en grand excès) par le lavage avec de l'eau, comme on le disait déjà, le composé étant plus lourd que le carbonate. Beaucoup de gaz devint libre (surtout du bioxyde de carbone, par suite de l'acide azotique, devenant libre par la réaction; voir surtout plus tard sur ce sujet).

Résumption des résultats numériques de l'analyse. Ces résultats sont classifiés selon que le produit est lavé (et séché) aussi vite que possible (A), ou a séjourné avec de l'eau (B); et encore, selon que la solution n'a pas été neutralisée (a), ou a été neutralisée (b). On a donné dans la table suivante le numéro de la préparation, la concentration de la solution, et quant à la composition du

corps noir cristallisé, la teneur en argent, azote et oxygène excédant (+ les traces d'eau, etc.) sur 100 p. du composé:

A. a.

Numéro.	Concentration.	Argent.	Azote.	Oxygène excédant.
N°. 13.	500 gr.	79.48	1.49	8.82
		79.61 (voir p. 12)		
N°. 21.	500 „	79.71	—	8.73
N°. 12.	300 „	79.84	1.49	8.58

A. b.

N°. 8.	300 gr.	79.62	—	—
N°. 10.	300 „	79.54	—	—
N°. 11.	300 „	79.40	—	—

B. a.

N°. 21.	500 gr.	79.90 (voir p. 18).
		80.39 (voir p. 19).

Voir sur les détails antérieurement.

L'étude des préparations avec des solutions d'une concentration inférieure à 300 gr. sera faite plus tard en détail.

On n'a pas à s'occuper de B. a. qui a seulement pour but de contribuer à faire connaître l'influence de l'eau sur le composé noir.

Formule du composé noir. Prenons comme point de départ l'analyse de la préparation N°. 13 (voir p. 10). On avait dosé l'azotate d'argent et l'oxyde argentique; par le calcul on avait obtenu l'argent, étant 11.49 + 67.99. La relation de ces deux quantités d'argent, de l'azotate d'argent et de l'oxyde argentique, est environ celle de 1 : 6, car on a: $\frac{67.99}{6} = 11.33$, $67.99 + 11.49$ étant $= 79.48$ p. 100, et $67.99 + 11.33 = 79.32$ p. 100; on a donc une différence de $79.48 - 79.32 = 0.16$ p. 100,

bien petite en prenant en considération la nature du corps. D'après cela, on aurait sous forme d'oxyde argentique Ag_2O et d'azotate d'argent $AgAzO_3$, dans le composé noir, la relation:

$$3\,Ag_2O\,.\,AgAzO_3.$$

Le chemin est au fond le même en calculant l'oxyde argentique (dosé) et l'azotate d'argent (dosé) atomiquement ($0.7261 : 231.28 = 0.1801 : x$; $Ag_2O = 231.28$), et le résultat l'est par suite aussi.

En calculant l'oxygène excédant (dosé indirectement, y compris le peu d'eau etc. présent), sur l'azotate d'argent (dosé de même atomiquement), on trouve pour l'oxygène 82.42 sur le poids mol. d'azotate d'argent ($0.1801 : 169.55 = 0.0877 : x$; $AgAzO_3 = 169.55$). Or on a: $\frac{82.42}{15.96} = 5.16\,O$; soit 5 O sur 1 $AgAzO_3$. Mais 82.42 est bien un peu trop grand, vu que l'oxygène soi-disant excédant inclut toujours un peu d'eau (etc.). Il sera donc bien permis de prendre 5 pour ce quotient (aussi 0.1801 gr. peut être un peu trop bas, mais le contraire est plutôt le cas, le corps contenant des traces d'oxyde argentique), de sorte qu'on a la relation: 5 O. $AgAzO_3$, et on avait d'abord:

$$3\,AgO\,.\,AgAzO_3, \text{ ce qui fait:}$$
$$3\,Ag_2O\,.\,5\,O\,.\,AgAzO_3.$$

En calculant l'oxyde argentique Ag_2O, l'azotate d'argent $AgAzO_3$ et l'oxygène excédant O sur 100 p. du composé noir, on a:

	Trouvé (voir p. 12)	Calculé d'après $3\,Ag_2O\,.\,5\,O\,.\,AgAzO_3$ ($H = 1$; $O = 15.96$; $Az = 14.01$; $Ag = 107.66$):
oxyde argentique	73.03	73.56
oxygène excédant	8.82	8.46
azotate d'argent	18.11	17.98
	99.96	100.—.

Et calculé sur les éléments, on a:

	Trouvé (voir p. 12).	Calculé d'après $3Ag_2O.5O.AgAzO_3$
argent	79.48	79.91
azote	1.49	1.49
oxygène excédant	8.82	8.46
oxygène restant	10.15	10.14
	99.94	100.—

En supposant pour un moment, que $8.82 - 8.46 = 0.36$ représente la quantité d'eau présente dans 100 p. du composé noir, ou proprement dit 99.94 (en se tenant tout-à-fait à l'expérience, voir p. 12), on a:

argent	79.48
azote	1.49
oxygène excédant	8.46
oxygène restant	10.15
eau	0.36
	99.94

cela donnerait sans eau pour la composition du corps noir:

argent	79.48
azote	1.49
oxygène excédant	8.46
oxygène restant	10.15
	99.58

	Trouvé sur 100 p.	La formule $3Ag_2O.5O.AgAzO_3$ exigeant
argent	79.81	79.91
azote	1.49	1.49
oxygène excédant	8.46	8.46
oxygène restant	10.24	10.14
	100.—	100.—

[illegible] [illegible] voir aussi p. 14.

En vue de tout ce qui précède, on ne saurait proposer les formules:

$$3\,Ag_2O_3 . AgAzO_3 \quad (1)$$

ou

$$2\,Ag_2O_3 . AgAzO_3 \quad (2)$$

car on a:

$$1.\ 3\,Ag_2O . 6\,O . AgAzO_3$$

$$2.\ 2\,Ag_2O . 4\,O . AgAzO_3,$$

mais seulement la formule brute:

$$3\,Ag_2O . 5\,O . AzgAzO_3,$$

en se basant sur les résultats d'analyse avec des solutions d'une concentration de 300 gr. et davantage. Avec des solutions d'une moindre concentration plusieurs préparations et analyses sont encore à faire (voir pag. 22), avant de pouvoir donner une conclusion quant à l'influence du degré de concentration de la solution.

La formule $3\,Ag_2O . 5\,O . AgAzO_3$ (d) comparée avec d'autres formules proposées. Ces formules sont (voir pag. 2):

MAHLA: $5\,Ag_2O_2 . 2\,AgAzO_3 . H_2O$ (a)

FISCHER: $2\,Ag_2O_2 . AgAzO_3 . H_2O$ (b)

M. BERTHELOT: $[2\,Ag_2O_3 . AgAzO_3]^2 . H_2O$ (c),

et donnent, calculé sur 100 p. ($H = 1$; $O = 15.96$; $Az = 14.01$; $Ag = 107.66$):

	a	b	c	d	
argent	81.08	78.94	76.36	79.91	
oxygène total	17.03	18.72	21.51	18.6	8.46 10.14
azote	1.76	2.85	1.99	1.49	
hydrogène	0.13	0.29	0.14	0.—	

La teneur en hydrogène, calculée en eau, est (voir p. 13) pour la formule de BERTHELOT 1.27 p. 100 d'eau (le même environ pour celle de MAHLA), et pour la formule de FISCHER 2.63 p. 100, tandis que les résultats de ce mémoire ne font

pas accepter l'eau comme corps substituant du composé noir.

L'oxygène excédant, un élément important, est, d'après la formule de Mahla 5 p. 100, celle de Fischer 4.65 p. 100, et celle de Berthelot 9.04 p. 100.

L'oxygène excédant est facile à déduire, étant connue la composition calculée sur 100 p. La molécule du composé a p. e. d'après Mahla (voir p. 25) 17 atomes d'oxygène et contient 17.03 p. 100 d'oxygène total, ce qui donne $\frac{17.01}{17} = 1$ (environ), et vu que:

$$5\,Ag_2O_2 . 2\,AgAzO_3 . H_2O = 5\,Ag_2O + 5\,O + 2\,AgAzO_3 + H_2O.$$

on trouve pour l'oxygène excédant 5 p. 100.

D'après la formule de Fischer la molécule contient 8 O, et 18.72 p. 100 en oxygène total, ce qui donne pour l'oxygène excédant: $\frac{18.72}{8} = 2.34$ et $2.34 \times 2 = 4.68$ p. 100, car:

$$2\,Ag_2O_2 . AgAzO_3 . H_2O = 2\,Ag_2O + 2\,O + AgAzO_3 + H_2O.$$

La formule de Berthelot donne 18 O dans la molécule, et 21.51 p. 100 pour l'oxygène total, ce qui fait pour l'oxygène excédant $\frac{21.51}{19} = 1.13$ et $1.13 \times 8 = 9.04$ p. 100, car

$$[2\,Ag_2O_3 . AgAzO_3]^2 . H_2O = 4\,Ag_2O + 8\,O + 2\,AgAzO_3 + H_2O.$$

En réduisant ces trois formules à une même quantité de Ag_2O, la différence sera encore plus frappante. On a:

Mahla: $5\,Ag_2O + 5\,O + 2\,AgAzO_3 + H_2O$
Fischer: $2\,Ag_2O + 2\,O + AgAzO_3 + H_2O$
Berthelot: $4\,Ag_2O + 8\,O + 2\,AgAzO_3 + H_2O$
M. et H: $3\,Ag_2O . 5\,O . AgAzO_3$, ce qui donne:

MAHLA: $20\,Ag_2O + 20\,O + 8\,AgAzO_3 + 4\,H_2O$
FISCHER: $20\,Ag_2O + 20\,O + 10\,AgAzO_3 + 10\,H_2O$
BERTHELOT: $20\,Ag_2O + 40\,O + 10\,AgAzO_3 + 5\,H_2O$.

Pour la comparaison avec la formule de ce mémoire, on a encore à multiplier avec 3, de sorte qu'on a:

MAHLA: $60\,Ag_2O + 60\,O + 24\,AgAzO_3 + 12\,H_2O$
FISCHER: $60\,Ag_2O + 60\,O + 30\,AgAzO_3 + 30\,H_2O$
BERTHELOT: $60\,Ag_2O + 120\,O + 30\,AgAzO_3 + 15\,H_2O$
M. et H.: $60\,Ag_2O + 100\,O + 20\,AgAzO_3 + 0\,H_2O$.

Les modes de préparation et de dosage sont bien la cause de ces différences, parfois énormes, dans les résultats d'analyse. Le défaut de contrôle en est pourtant la cause principale, comme en général dans de tels cas; c'est toujours une grande erreur de ne pas contrôler la méthode mise en usage. Mais chacun de ces expérimentateurs a eu ses mérites quant à ce corps; aussi ne veut-on point du tout affirmer, que la formule $3\,Ag_2O.5\,O.AgAzO_3$ soit la seule possible.

Comme on voit, M.M. FISCHER et BERTHELOT trouvent la même relation pour Ag_2O et $AgAzO_3$; mais FISCHER donne 60 O et BERTHELOT le double 120 O. Et l'eau diffère aussi du double, soit $30\,H_2O$ et $15\,H_2O$. MAHLA et FISCHER donnent la même relation pour Ag_2O et O.

Pour ce qui concerne les résultats dans ce mémoire, disons encore une fois de plus, que nos expériences sont faites avec des solutions d'une concentration relativement plus grande. Mais l'influence de la concentration sur la composition du produit est du reste encore à étudier.

M. BERTHELOT [1]) a attribué beaucoup à la connaissance plus intime du composé noir cristallin. Cet éminent savant

---

[1]) l. c. Ann. de Chim. et de Phys.

détermina par voie directe l'oxygène excédant, l'eau et l'azote, et, à ce qui semble, par voie indirecte l'argent, l'oxygène de l'oxyde argentique Ag_2O et de l'azotate d'argent $AgAzO_3$. Ce savant trouva sur 100 p. du composé noir par voie directe:

Oxygène excédant	8.9
eau	1.3
azote	1.9
	12.1 p. 100.

Les autres éléments ont été déterminés, si nous ne nous trompons pas, de la manière suivante. On a: $100 - 12.1 = 87.9$ p., représentant sur 100 p. la somme de $x\,AgO + y\,AgO_6$ (en symboles avec valeurs anciennes, comme dans le mémoire original). En partant de l'azote trouvé, on calcule le reste $y\,AgO_6$ sur 100 p. du composé noir, et en retranchant cette valeur de 87.9 p., on trouve $x\,AgO$ sur 100 p. du composé. De chacun des deux on déduit $x\,Ag + y\,Ag$ et $x\,O + y\,O_6$ (étant de l'oxygène restant). C'est ainsi qu'on aura trouvé: ($H = 1$; $O = 7.98$; $Ag = 107.66$; $Az = 14.01$):

			$4AgO_3.AgAzO_6.HO$ exige:
trouvé	oxygène excédant	8.9	9.0
	eau	1.3	1.3
	azote	1.9	2.0
déduit	argent	76.5	76.3
	oxygène restant	11.4	11.4
		100.—	100.—

(En faisant ces déductions on trouvait 76.78 p. 100 d'argent et 11.1 p. 100 d'oxygène restant, ce qui fait 87.88 au lieu de 87.9).

De l'eau trouvée on peut déduire l'oxygène qui, avec l'oxygène restant et l'oxygène excédant, donne l'oxygène total. Et en calculant l'hydrogène de l'eau trouvée, on a enfin:

	trouvé	$4\,AgO_3 . AzO_6Ag . HO$ exige
Ag	76.5	76.36
O	21.4	21.51
Az	1.9	1.99
H	1.15	0.14
	100.—	100.—

Cette formule devient en symboles avec valeurs modernes ($H = 1$; $O = 15.96$; $Ag = 107.66$; $Az = 14.01$)

$$[2\,Ag_2O_3 . AgAzO_3]^2 . H_2O.$$

Pour l'oxygène excédant on donna dans ce mémoire 8.82 p. 100 (d'après l'analyse N°. 13), ce qui est bien près de 8.9 p. 100, mais 8.82 se rapporte à l'oxygène excédant et la petite quantité d'eau, se trouvant dans le composé; de sorte, que notre 8.82 p. 100 sont à comparer avec $8.9 + 1.3 = 10.2$ p. 100 de l'analyse ci-dessus. La quantité d'azote trouvée dans cette analyse excède celle qui a été obtenue par nous. Il est à remarquer (voir 22), que nous avons trouvé le moins d'azote (notre méthode fut contrôlée de plus d'une manière; et entre autres par la méthode d'après Dumas, modifiée pour le but proposé, en vue de la quantité d'oxygène relativement grande, devenant libre en rapport avec l'azote) de tous les expérimentateurs. Mais le degré de concentration en pourrait être la cause.

Il est encore intéressant à savoir, ce qu'exige la formule de Berthelot sans eau, sur 100 p:

argent	77.34	(En partant de nos résultats d'analyse du N°. 13, on trouve sur 2 p. 100 d'azote, 11.84 d'oxygène excédant, ce qui offre une différence trop grande; $1.49 : 2 = 8.82 : x$, $x = 11.84$).
oxygène excédant	9.17	
azote	2.0	
oxygène restant	11.49	
	100.—	

Il se peut que, par suite d'une décomposition partielle de $2\,Ag_2O_3 . AgAzO_3$:

$$2\,Ag_2O_3 . AgAzO_3 = 2\,Ag_2O + 4\,O + AgAzO_3,$$

le composé noir soit un mélange de Ag_2O ($AgAzO_3$ étant enlevé par l'eau), et de $2\,Ag_2O_3 . AgAzO_3$. Supposons p. e., que le mélange soit $\frac{1}{2}\,Ag_2O + 2\,Ag_2O_3 . AgAzO_3$, la composition sur 100 p. exigerait:

argent	79.71
oxygène excédant	7.86
azote	1.72
oxygène restant	10.71
	100.—

ce qui diffère trop de ce qu'on a trouvé, quoique l'argent soit sensiblement le même.

Sur l'oxygène devenant libre pendant la préparation (voir plus tard). Quelle que soit la concentration, soit celle de 1000 gr. (1 kilogr.) dans 1 litre de la solution, soit une solution de 170 gr. d'azotate d'argent (la solution, dite normale, contient 169.55 gr.), toujours de l'oxygène devient libre pendant l'électrolyse à l'anode (où se forme le composé noir), et cela presque dès le commencement jusqu'à la fin de l'opération. Il semble, que la quantité d'oxygène libre aille un peu en augmentant jusqu'à la fin, si la solution n'est pas neutralisée. On se demande, si cet oxygène est d'origine primaire ou secondaire, ou de toutes les deux à la fois. Supposons pour un moment, qu'il soit primaire, il serait à présumer, que la quantité d'oxygène diminuerait quand la concentration augmente; mais cela ne semble être nullement le cas. Aussi, en vue des considérations qui vont suivre, on croit devoir considérer l'oxygène libre, du moins pour la plus grande quantité, d'origine secondaire, en d'autres mots comme un produit de décomposition du composé noir cristallin. On pourrait en conclure, que le corps noir est décomposé dès sa naissance, et ne saurait être pur (voir plus loin).

Sur des parties de couleur brune se montrant dans des solutions d'une certaine concentra-

tion. Quand la solution est relativement concentrée, on aperçoit à l'anode des stries de couleur brune, surtout à la surface de la liqueur, se dirigeant en général vers la cathode. C'était surtout le cas avec la solution de 1000 gr. d'azotate d'argent dans 1 litre de la solution (du reste le maximum dont on se servait), mais de même (dans un degré de plus en plus moindre) avec une concentration de 1000 gr. — 400 gr. dans 1 litre, et peut-être encore moins. L'explication du fait ne semble pas difficile à donner. Le procédé engendre de l'acide azotique libre, et cet acide dissout le composé avec couleur brune. Il faut du temps pour mélanger l'acide azotique libre formé avec l'autre partie de la solution, qui en contient une quantité plus petite (ou n'en contient pas), et de l'acide azotique dilué (dans un certain degré) ne dissout plus le corps. Aussi une solution plus concentrée formera probablement relativement plus d'acide libre dans l'unité de volume et de temps.

On en conclut encore, que le composé noir cristallin se forme au début en solution avec couleur brune, et se dépose ensuite; et cela dans chaque solution, dans laquelle il prend naissance.

Sur la décomposition du composé noir cristallin dès sa formation. On en conclut encore, qu'il doit y avoir une décomposition partielle du corps en solution, car la solution brune avec un acide azotique de 30 et même de 70 p. 100 est décomposée, quoique lentement, à la température ordinaire (dont on s'est assuré par l'expérience; aussi la littérature, quant à ce sujet, est bien en défaut). Au moment donc, où le composé noir cristallise, il pourrait se déposer un mélange, ou une combinaison chimique de composition plus ou moins variée. Ajoutons que le corps, en solution dans de l'acide azotique, doit se déposer graduellement par suite de la diffusion de cette solution avec la solution primitive ou celle-ci tant soit peu changée, donc soit exempte d'acide azotique, soit en contenant relativement peu; car le corps noir ne se dissout pas

dans un acide azotique relativement dilué. On a ici le même cas au fond, que si l'on ajoute de l'eau à la solution brune du corps noir, ce dernier s'étant déposé dans ces circonstances. En travaillant avec des solutions de différente concentration, on comprend que les circonstances de formation ne sont pas précisement les mêmes, et que cela pourrait influencer la composition du produit noir.

Sur la décomposition spontanée du composé noir cristallisé.

Le produit est lavé aussi vite que possible (A), ou est resté longtemps en contact avec de l'eau (B). La solution est neutralisée (b) ou non (a) avec du carbonate d'argent. Dans les tables suivantes on donne sous c, d, e, f, g, h, i et j successivement: le numéro de la préparation; la concentration; la date de la préparation; la date de la première pesée et des pesées suivantes; le poids de la matière, placée sur un verre de montre sous un exsiccateur (avec de l'acide sulfurique et du sodium) et pesée entre deux verres de montre taillés à l'émeri; la perte en poids par suite d'une décomposition spontanée; le poids de la matière transportée dans un petit tube (avec bouchon de verre) placé sous un exsiccateur ordinaire; la perte en poids de la matière dans ce tube, et cette perte calculée sur 1 gr. de la matière en 7 jours.

Prenons pour plus de clarté N°. 14 comme exemple. La concentration est celle de 1000 gr. d'azotate d'argent. La préparation eut lieu le 29 mai, et la première pesée le 30 mai, soit 2.378 gr. de matière. Le 31 mai il y avait une perte en poids de 0.0001 gr., etc. Le 12 juin la matière fut transportée dans un petit tube, la matière ayant après un poids de 2.37 gr. Le 22 juin on constata une perte (le bouchon ne bouche pas hermétiquement) de 0.0039 gr.

(etc.), ou calculée sur 1 gr. de la matière et en 7 jours, de 0.0012 gr. (etc.). La température peut être d'influence, mais elle n'a pas été observée jusqu'ici. De temps en temps on enleva de la matière du tube pour l'analyse.

A. a.

c	d	e	f	g	h	i	j
N°. 14	1000 gr.	29 Mai	30 Mai	2.378 gr.	—	—	—
			31 „		— 0.0001 gr.	—	—
			1 Juin		— 0.0001 „	—	—
			4 „		— 0.0004 „	—	—
			5 „		— 0.0002 „	—	—
			7 „		— 0.0001 „	—	—
			10 „		— 0.0009 „	—	—
			12 „	2.37 „	— 0.0014 „	—	—
			22 „		—	— 0.0039 gr.	— 0.0012 gr.
			2 Juillet		—	— 0.0035 „	— 0.0026 „
N°. 15	900 gr.	5 Juin	5 Juin	1.597 gr.	—	—	—
			6 „		— 0.0082 gr.	—	—
			7 „		+ 0.0001 „	—	—
			10 „		— 0.0001 „	—	—
			12 „	1.59 „	— 0.0011 „	—	—
			22 „		—	— 0.0014 gr.	— 0.0006 gr.
			2 Juillet			— 0.0056 „	— 0.0025 „
			10 „			— 0.0056 „	— 0.0031 „
N°. 16	800 gr.	8 Juin	8 Juin	2.5 „	—	—	—
			10 „		— 0.0041 gr.	—	—
			11 „		— 0.0006 „	—	—
			12 „		— 0.0002 „	—	—
			15 „		+ 0.0003 „	—	—
			20 „	2.54 „	—	—	—
			29 „		—	— 0.0007 gr.	— 0.0002 gr.
			6 Juillet		—	— 0.0013 „	— 0.0005 „

c	d	e	f	g	h	i	j
N°. 17	700 gr.	13 Juin	13 Juin	3.109 gr.	—	—	—
			14 „		— 0.00005 gr.	—	—
			15 „		— 0.00005 „	—	—
			17 „		— 0.0001 „	—	—
			18 „		0	—	—
			22 „	3.109 „	—	—	—
			1 Juillet		—	— 0.0004 gr.	— 0.0001 gr.
			10 „		—	— 0 0008 „	— 0.0002 „
N°. 18	600 gr.	13 Juin	18 Juin	3.556 gr.	—	—	—
			19 „		— 0.0001 gr.	—	—
			20 „		+ 0.0002 „	—	—
			22 „	3.556 „	—	—	—
			1 Juillet		—	— 0.0006 gr.	— 0.0001 gr.
			10 „		—	— 0.0009 „	— 0.0002 „
N°. 13	500 gr.	21 Mai	21 Mai	4.122 gr.	—	—	—
			22 „		— 0.0037 gr.	—	—
			24 „		— 0.0002 „	—	—
			25 „		+ 0.0024 „	—	—
			14 Juin	3.122 „	—	—	—
			24 „		—	— 0.0009 gr.	— 0.0002 gr.
			2 Juillet		—	— 0.0011 „	— 0.0003 „
N°. 19	500 gr.	21 Juin	21 Juin	3.747 gr.	—	—	—
			22 „		0	—	—
			24 „	3.747 „	+ 0.0002 gr.	—	—
			2 Juillet		—	0	0
			10 „		—	— 0.0006 gr.	— 0.0001 gr.
N°. 20	400 gr.	26 Juin	26 Juin	3.147 gr.	—	—	—
			27 „		— 0.0002 gr.	—	—
			28 „		0	—	—
			29 „	3.147 „	0	—	—
			6 Juillet		—	— 0.0005 gr.	— 0.0002 gr.

c	d	e	f	g	h	i	j
N°. 12	300 gr.	16 Mai	16 Mai	3.133 gr.	—	—	—
			17 „		— 0.0002 gr.	—	—
			18 „		— 0.0001 „	—	—
			20 „		+ 0.0001 „	—	—
			13 Juin	3.133 „	—	—	—
			24 „		—	— 0.0003 gr.	— 0.0001 gr.
			2 Juillet		—	— 0.0008 „	— 0.0002 „
			B. a.				
N°. 1	170 gr.	2 Mars	11 Mars	0.698 gr.	—	—	—
			12 „		— 0.0001 gr.	—	—
			13 „		0		
			14 „		— 0.0001 „		
			15 „		+ 0.0002 „	—	—
			16 „		0	—	—
			18 „		+ 0.0003 „	—	—
			13 Juin	0.349 „	—	—	—
			24 „		—	— 0.0007 gr.	— 0.0013 gr.
			1 Juillet		—	— 0.0006 „	— 0.0017 „
			A. b.				
N°. 11	300 gr.	4 Mai	6 Mai	3.707 gr.	—	—	—
			7 „		— 0.0002 gr.	—	—
			8 „		0	—	—
			14 Juin	2.827 „	—	—	—
			24 „		—	— 0.0025 gr.	— 0.0006 gr.
			2 Juillet		—	— 0.0019 „	— 0.0006 „
N°. 8	300 gr.	1 Mai	1 Mai	0.882 gr.	—	—	—
			2 „		— 0.0003 gr.	—	—
			3 „		+ 0.0001 „	—	—
			20 Juin	0.593 „	—	—	—
			29 „		—	— 0.0003 gr.	— 0.0004 gr.
			6 Juillet		—	— 0.0005 „	— 0.0008 „

c	d	e	f	g	h	i	j
N°. 9	300 gr.	2 Mai	2 Mai	1.692 gr.	—	—	—
			3 „		+ 0.0002 gr.	—	—
			4 „		— 0.0003 „	—	—
			6 „		+ 0.0003 „	—	—
			20 Juin	1.692 „	—	—	—
			29 „		—	— 0.0004 gr.	— 0.0002 gr.
			6 Juillet		—	— 0.0004 „	— 0.0002 „
N°. 10	300 gr.	2 Mai	3 Mai	1.727 gr.	—	—	—
			4 „		— 0.0003 gr.	—	—
			6 „		+ 0.0003 „	—	—
			4 Juin	1.727 „	—	—	—
			14 „		—	+ 0.0004 gr.	0
			24 „			— 0.0004 „	— 0.0002 gr.
			2 Juillet			0	0
			10 „			— 0.0005 „	— 0.0003 „
N°. 6	250 gr.	18 Avril	18 Avril	1.312 gr.	—	—	—
			idem.		— 0.0203 gr.	—	—
			19 „		+ 0.0002 „	—	—
			20 „		— 0.0002 „	—	—
			26 „		+ 0.0005 „	—	—
			4 Juin	1.312 „	—	—	—
			14 „		—	+ 0.0001 gr.	0
			24 „		—	— 0.0005 „	— 0.0003 gr.
			1 Juillet		—	— 0.0051 „	— 0.0008 „
			10 „		—	— 0.0021 „	— 0.0011 „
N°. 7	250 gr.	18 Avril	18 Avril	1.06 gr.	—	—	—
			19 „		— 0.0002 gr.	—	—
			20 „		0	—	—
			26 „		+ 0.0004 „	—	—
			29 „	1.06 „	—	—	—
			4 Juin		—	0	0
			14 „		—	0	0
			24 „		—	— 0.0003 gr.	— 0.0002 gr.
			2 Juillet		—	— 0.0006 „	— 0.0004 „
			10 „		—	— 0.0005 „	— 0.0004 „

c	d	e	f	g	h	i	j
N°. 5	180 gr.	2 Avril	2 Avril	0.681 gr.	—	—	—
			3 „		+ 0.0003 gr.	—	—
			4 „		— 0.0001 „	—	—
			20 Juin	0.377 „	—	—	—
			29 „		—	— 0.0016 gr.	— 0.0033 gr.
			6 Juillet		—	— 0.0008 „	— 0.0021 „

B. b.

N°. 2	170 gr.	5 Mars	14 Mars	1.226 gr.	—	—	—
			15 „		+ 0.00005 gr.	—	—
			16 „		+ 0.00025 „	—	—
			18 „		0	—	—
			20 „		+ 0.0004 „	—	—
			15 Juin	0.634 „	—	—	—
			24 „		—	— 0.001 gr.	— 0.0012 gr.
			1 Juillet		—	— 0.0007 „	— 0.0011 „
N°. 3	150 gr.	8 Mars	16 Mars	2.25 gr.	—	—	—
			18 „		— 0.00005 gr.	—	—
			20 „		+ 0.0003 „	—	—
			15 Juin	1.127 gr.	—	—	—
			24 „		—	— 0.0023 gr.	— 0.0016 gr.
			1 Juillet		—	— 0.0023 „	— 0.002 „

Conclusions quant aux séries A. a. et B. a. Ces séries d'expériences rendent probable que, pour la vitesse de décomposition spontanée du composé noir, il y a des limites données par la concentration, soit environ celle de 500 à 300 gr.; il semble que cela soit aussi le cas pour ce qui concerne la composition qui est peut-être environ la même entre certaines limites de concentration. Les numéros 13 et 19, tous deux préparés avec une concentration de 500 gr., offrent une concordance satisfaisante.

Quelques expériences pourraient faire supposer, que la vitesse de décomposition spontanée soit progressive, mais il faudrait encore connaître l'influence d'une différence de température (voir à cet égard pag. 33).

Observons, que dans la première phase de l'expérience il peut y avoir encore un peu d'eau qui doit être évaporée.

Les séries A. b. et B. b. Le résultat semble être tant soit peu le même. La neutralisation semble avoir relativement peu d'influence. Il y a assez de concordance entre les N°. 8, 9, 10 et 11; entre les N°. 9 et 10 elle est frappante, mais on travailla le même jour avec la même solution. Dans le N°. 11 la neutralisation fut exécutée avec du carbonate d'argent mis dans le réservoir de verre (voir auparavant); l'influence est plutôt en sens contraire qu'on ne l'aurait supposé.

La vitesse de décomposition spontanée du composé noir est bien limitée dans certaines circonstances de préparation. Elle semble dépendre de la relation et de la quantité des substances accessoires de la solution primitive (eau, acide azotique et azotate d'argent; tous libres).

Le composé noir envers l'acide azotique. On savait déjà, que le corps noir est soluble dans de l'acide azotique avec couleur brune. L'acide azotique doit avoir une certaine concentration, pour pouvoir dissoudre le composé argentique; si l'acide est trop dilué, le corps noir y est insoluble. Un acide azotique d'environ 30 p. 100 le dissout encore (et vraisemblablement on pourra employer un acide plus faible), mais la solution est décomposée en dégageant de l'oxygène, et en déposant de l'azotate d'argent; elle se décolore en même temps tout à fait. Le même cas se reproduit avec un acide azotique de 70 p. 100. Ces expériences sont à poursuivre.

Décomposition et formation du composé noir cristallin. Quelle que soit la formule moléculaire attribuée au corps, on est d'accord quant à la propriété de ce corps

de donner de l'oxygène sous certaines circonstances. La formation et la décomposition d'un corps étant au fond le même en sens opposé, il doit y avoir fixation d'oxygène pendant la formation par voie électrolytique. Pour devenir de nouveau de l'azotate d'argent, il faut de l'acide azotique, car cet acide devient libre lors de la formation du corps noir cristallin.

Supposons, que la formule du composé noir soit $2\,Ag_2O_3 . AgAzO_3$. En le diminuant de $AgAzO_3$, il reste $2\,Ag_2O_3$, qui peut donner:

$$Ag_2O_3 = Ag_2O + 2\,O,$$

quant à la décomposition, et:

$$2\,AgAzO_3 + 2\,O + H_2O = Ag_2O_3 + 2\,AzO_3H,$$

pour ce qui concerne la formation.

On le voit, l'eau de la solution intervient dans la formation, car sans eau, l'azotate d'argent ne pourrait se décomposer, ce qui est nécessaire, pour que l'oxygène électrolytique puisse former le corps noir cristallin, pour lequel on a pris ici Ag_2O_3 comme représentant. C'est cet acide nitrique libre, qui rend la solution acide, et qui, présent en quantité notable, doit bien faire ralentir la formation du composé noir, et accélérer la décomposition de ce corps. Car en décomposant le composé noir avec de l'acide azotique, l'azotate d'argent, dont on est parti, se forme, et on est revenu à l'état initial:

$$Ag_2O_3 + 2\,AzO_3H = 2\,AgAzO_3 + H_2O + 2\,O;$$

car on avait, quand le corps se formait:

$$2\,AgAzO_3 + 2\,O + H_2O = Ag_2O_3 + 2\,AzO_3H.$$

En acceptant avec Mahla et Fischer la présence de Ag_2O_2 dans le corps noir (au lieu de Ag_2O_3), p. e. sous la forme de $2\,Ag_2O_2 . AgAzO_3 . H_2O$, on a, en laissant de côté $AgAzO_3$ (et H_2O), pour la décomposition:

$$2\,Ag_2O_2 = 2\,Ag_2O + 2\,O:$$

et pour la formation:

$$2\,AgAzO_3 + H_2O + 2\,O = Ag_2O_2 + 2\,AzO_3H.$$

Afin de retourner à l'état initial, on a:

$$Ag_2O_2 + 2\,AzO_3H = 2\,AgAzO_3 + H_2O + 2\,O.$$

Au fond tout est pareil, excepté la quantité d'oxygène excédant, et ce qui en dépend; et cela de même, quand on part de la formule proposée dans ce mémoire.

Relation entre l'argent déposé à la cathode et le composé noir de l'anode. Après quelques expériences préliminaires avec le voltamètre à argent (et pour contrôle avec deux de ces voltamètres en suite), on a dosé l'argent et le composé noir, déposés aux deux électrodes. Dans la table qui suit ci-dessous, la quantité du composé noir est calculée sur 100 p. de l'argent. On travailla sans et avec neutralisation dans des expériences différentes. Chaque expérience durait 90 minutes; le courant thermo-électrique étant, comme on sait, tant soit peu constant (ce qui était de même le cas avec la température ambiante). Dans les N°. 8, 9 et 10 on a dosé ensemble l'argent, déposé après trois expériences et on en a pris la troisième partie; on prit encore la moyenne de la somme du composé noir, dosé séparément; on agit de même dans les N°. 6 et 7 après deux expériences. Dans les N°. 6, 7 et 5 on s'est servi d'un autre réservoir de platine d'environ 300 c. c. seulement, tandis que dans les autres expériences on se servait du grand réservoir (d'environ 1 litre). Dans le N°. 11 la neutralisation avait lieu avec du carbonate d'argent qui se trouvait dans le petit réservoir de verre, placé au sein de la solution (voir auparavant).

On donne sous:

a le numéro de la préparation;

b la concentration de la solution;

c la quantité du composé noir;

d celle de l'argent;

e la relation du composé noir et de l'argent calculée sur 100 p. de l'argent déposé.

Sans neutralisation de la solution.

a	b	c	d	e
N°. 14	1000 gr.	3.1379 gr.	4.292 gr.	73.11 parties en poids
N°. 15	900 „	3.1731 „	4.38 „	72.45 „
N°. 16	800 „	3.4688 „	4.44 „	78.13 „
N°. 17	700 „	3.8359 „	4.6 „	83.39 „
N°. 18	600 „	4.2098 „	4.94 „	85.22 „
N°. 13	500 „	4.5020 „	5.26 „	85.60 „
N°. 19	500 „	4.0971 „	4.795 „	85.45 „
N°. 20	400 „	3.6430 „	4.255 „	85.62 „
N°. 12	300 „	3.4647 „	4.08 „	84.90 „

Avec neutralisation de la solution.

a	b	c	d	e
N°. 11	300 gr.	2.1288 gr.	2.59 gr.	82.19 parties en poids
N°. 8	300 „	en	moyenne:	
N°. 9	300 „	1.7788 „	2.16 „	82.48 „
N°. 10	300 „			

Des expériences faites avec des solutions d'une concentration inférieure à 300 gr. sont encore à faire avec le grand réservoir de platine.

Il est à remarquer que, dans les expériences avec une grande concentration, une certaine quantité du composé noir doit se perdre, comme cela résulte bien de la couleur brune observée çà et là dans la solution (voir auparavant). La neutralisation semble avoir quelque influence sur le résultat.

Sur la quantité du composé noir à l'anode, sur 100 p. d'argent déposées à la cathode, suivant quelques formules. En partant de la formule de M. Berthelot on a:

$$[2\,Ag_2\,O_3\,.\,Az\,O_3\,Ag]^2.\,H_2\,O = 2\,Ag_5\,O_9\,Az + H_2\,O.$$

On peut admettre, que sur 2 Ag à la cathode 1 O devient libre à l'anode (ou si l'on veut à la cathode 2 H, donnant 2 Ag, et à l'anode 1 O).

Pour que $Ag_5\,O_9\,Az$ se forme, il faut (voir antérieurement):

$$5\,Ag\,Az\,O_3 + 4\,O + 2\,H_2\,O = Ag_5\,O_9\,Az + 4\,Az\,O_3\,H;$$

une quantité de 4 O se jetant sur 5 mol. d'azotate d'argent (en laissant devenir libre 4 mol. d'acide azotique). Or pour la formation de $Ag_5\,O_9\,Az$ on a besoin de $4 \times 2\,Ag = 8\,Ag$, donc pour

$$2\,Ag_5\,O_9\,Az + H_2\,O = [2\,Ag_2\,O_3\,.\,Ag\,Az\,O_3]^2.\,H_2\,O$$

déposé à l'anode, de 16 Ag à la cathode. Donc pour 1 mol. du composé noir à l'anode, il faut 8 mol. d'argent ($8\,Ag_2 = 16\,Ag$) à la cathode. Or on a:

$$16\,Ag = 16 \times 107.66 = 1722.56 \text{ p. d'argent, et}$$
$$[2\,Ag_2\,O_3\,.\,Ag\,Az\,O_3]^2.\,H_2\,O = 1409.86 \text{ p.}$$

du composé argentique noir. Calculé sur 100 p. d'argent déposées à la cathode, il faut d'après cette formule 81.8 p. du composé noir à l'anode. Suivant la table, cette quantité est tantôt supérieure, tantôt inférieure à celle qu'exige la théorie, en partant de cette formule.

Prenons la formule de Fischer:

$$2\,Ag_2\,O_2\,.\,Az\,O_3\,Ag\,.\,H_2\,O = Ag_5\,O_7\,Az + H_2\,O.$$

Quant à la formation, on a l'équation:

$$5\,Ag\,O_3\,Az + 2\,O + 2\,H_2\,O = Ag_5\,O_7\,Az + 4\,Az\,O_3\,H.$$

Il faut pour 2 O la quantité de $2 \times 2\,Ag = 4\,Ag$; et 2 O donnant 1 mol. du composé noir (d'après cette formule), on a la relation de:

$$4\,Ag \text{ et } Ag_5\,O_7\,Az\,.\,H_2\,O; \text{ en poids:}$$
$$4\,Ag = 4 \times 107.66 = 430.64 \text{ p. et}$$
$$Ag_5\,O_7\,Az\,.\,H_2\,O = 681.99 \text{ p.},$$

ce qui fait, calculé sur 100 p. d'argent à la cathode, 158.3 p. du composé noir pour l'anode, offrant bien une grande différence avec ce que nous donne la table. La valeur d'après la formule de M. Berthelot s'en éloigne beaucoup moins. Mais il ne s'ensuit pas encore, que la formule de Fischer doive être écartée, car de l'oxygène devient libre à l'anode, ce qu'il faut prendre en considération.

La formule de Mahla donne environ le même résultat que celle de Fischer, car on a:

$$5\,Ag_2\,O_2\,.\,2\,Ag\,Az\,O_3\,.\,H_2\,O = Ag_{12}\,O_{16}\,Az_2\,.\,H_2\,O,$$

et l'équation pour la formation du composé noir est:

$$12\,Ag\,Az\,O_3 + 5\,O + 5\,H_2\,O = Ag_{12}\,O_{16}\,Az_2 + 10\,Az\,O_3\,H.$$

Il faut pour 5 O une quantité d'argent de $5 \times 2\,Ag = 10\,Ag$, et 5 O formant 1 mol. du corps noir (d'après cette formule), on a la relation:

$$10\,Ag = 10 \times 107.66 = 1076.6 \text{ p. d'argent}$$
$$Ag_{12}\,O_{16}\,Az_2\,.\,H_2\,O = 1593.25 \text{ p.}$$

du composé noir, ce qui donne, calculé sur 100 p. d'argent à la cathode, 147.9 p. pour le corps noir à l'anode, ce qui diffère relativement peu de ce qu'exige la formule de Fischer.

Pour ce qui concerne la formule donnée dans ce mémoire, en travaillant avec des solutions d'une grande concentration, on a:

$$3\,Ag_2\,O\,.\,5\,O\,.\,Ag\,Az\,O_3,$$

et pour la formation du composé:

$$7\,AgO_3Az + 5O + 3\,H_2O = 3\,Ag_2O.5O.AgAzO_3 + 6\,AzO_3H,$$

par conséquent:

$5 \times 2\,Ag = 10\,Ag = 10 \times 107.66 = 1076.6$ p. d'argent, et

$3\,Ag_2O.5O.AgAzO_3$ 943.19 p.

du composé noir, ce qui fait pour cette formule sur 100 p. d'argent à la cathode, 87.6 p. du corps noir à l'anode. Or le maximum atteint par l'expérience est 85.6 p. Ajoutons, que la méthode de dosage du composé noir conduit à une petite perte en matière, et qu'il est assez probable, que la valeur trouvée soit trop basse.

Encore sur l'oxygène devenant libre à l'anode (voir auparavant pag. 30 et 31). Observons d'abord, qu'on n'a pas trouvé d'ozone en travaillant avec des solutions de grande concentration; on n'y a pas fait du reste encore grande attention. De l'oxygène devient libre presque dès le moment de la préparation; et même, quand le courant est interrompu, on voit un dégagement de quantité de bulles de gaz infiniment petites. Pendant la préparation des bulles assez grandes peuvent se montrer de temps en temps. Il y a lieu pour le moment de supposer, que cet oxygène soit un produit de décomposition du corps noir, donc de nature secondaire. La quantité d'oxygène, devenant libre à l'anode, n'a pas encore été déterminée; c'est encore à faire, en même temps qu'on déterminera celle de l'argent et du corps noir. En attendant, on ne peut s'abstenir de se faire une idée de la réaction qui donne lieu à ce dégagement d'oxygène. Et on se figure, que du corps noir étant formé en solution (brune), une partie se décompose, mais que l'oxygène électrolytique restitue continuellement la partie détruite, le corps noir, à l'état solide, fonctionnant comme anode dans toute la masse (au lieu d'un fil de platine comme

anode on pourrait prendre le corps même de RITTER). On voit aussi les aiguilles s'agrandir et pouvoir atteindre des dimensions relativement grandes; et même si les cristaux se seraient un peu décomposés à la surface, ils se reconstitueraient facilement dans de telles circonstances. Les cristaux ont aussi un éclat superbe, même en observant avec la loupe ou le microscope. Si l'oxygène, devenant libre, était pour une grande partie de l'oxygène primaire, la quantité de l'oxygène devrait diminuer avec augmentation de la concentration; mais, à ce qu'il semble, cela n'est point du tout le cas. Il s'entend, que l'oxygène secondaire ne saurait pas former de nouveau du corps noir; et la quantité de celui-ci peut bien être inférieure mais non supérieure à la quantité exigée par quelque formule.

Sur les formules empirique, moléculaire et de structure du composé noir cristallin. Jusqu'ici on n'a donné qu'une formule, plutôt empirique, savoir:

$$3\,Ag_2O\,.\,5\,O\,.\,Ag\,Az\,O_3,$$

qui exprime nullement la structure du corps, mais n'est qu'une expression théorique pour la composition.

La formule moléculaire n'est pas à déterminer à présent par voie directe. Il se peut pourtant, qu'on apprenne plus tard à déterminer le poids mol. du corps dissout dans de l'acide azotique, etc.

En partant de la formule $3\,Ag_2O\,.\,5\,O\,.\,Ag\,Az\,O_3$, on peut faire plusieurs formules de structure, en acceptant celle-ci comme formule moléculaire. En acceptant p. e. avec M. BERTHELOT la présence du reste Ag_2O_3, on a;

$$\begin{array}{r} 3\,Ag_2O\,.\,5\,O = Ag_6O_8 \\ 2\,Ag_2O_3 = \underline{Ag_4O_6} \\ Ag_2O_2, \end{array}$$

et par conséquent le corps noir pourrait être considéré alors comme étant:

$$Ag_2O_2\,.\,2\,Ag_2O_3\,.\,Ag\,Az\,O_3.$$

Mais on peut incliner à regarder la somme de Ag_6O_8 plutôt comme étant $= 2\,Ag_3O_4$, et Ag_3O_4 pourrait être:

$$Ag_3O_4 = AgO + Ag_2O_3,$$

ce qui fait pourtant penser à un métal bivalent, tandis que l'argent serait monovalent.

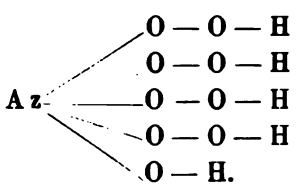
Pour revenir à la formule:

$$Ag_2O_2 . 2\,Ag_2O_3 . AgAzO_3,$$

on peut accepter la combinaison moléculaire de Ag_2O_2 et de $2\,Ag_2O_3 . AgAzO_3 = AzO_9Ag_5$, et considérer celui-ci comme sel d'argent d'un acide peroxy-azotique: $AzO_4 . 5OH$, dont l'anhydride serait

$$2\,(AzO_4 . 5OH) = Az_2O_8 . 10HO, \text{ et}$$
$$Az_2O_8 . 10OH - 5H_2O = Az_2O_{13} = (AzO_6)_2O.$$

En affinités cet acide serait à représenter ainsi:



Pour faire de la dite combinaison moléculaire un corps atomique, on devrait faire l'atome d'azote $\overset{VII}{Az}$, ce qui serait un peu trop téméraire ($2\,AgO = Az \equiv 4\,O_2Ag . OAg$).

Il est à remarquer, que le corps noir se forme avec dégagement d'acide azotique en quantité relativement énorme; on comprend, qu'un acide comme $AzO_4 . 5OH$ pourrait bien avoir un tel caractère.

M. Berthelot [1]) obtint par l'effluve un composé azotique, nommé „acide perazotique", de la formule: Az_2O_6.

En revenant à la formule empirique du début:

$$3\,Ag_2O . 5O . AgAzO_3,$$

[1]) Voir Dict. de Chim. de Wurtz. Supplem. II, p. 402.

on peut encore supposer, que le corps noir ait pour formule ($3\,Ag_2O.6\,O.AgAzO_3$):

$$3\,Ag_2O_3.AgAzO_3,$$

mais que l'état d'équilibre à la température ordinaire s'y oppose, en laissant échapper de l'oxygène du composé (formé seulement pour un temps infiniment petit):

$$3\,Ag_2O_3.AgAzO_3 = Ag_2O_2.2\,Ag_2O_3.AgAzO_3 + O.$$

Aussi est-il possible, que la combinaison primitive soit $2\,Ag_2O_3.AgAzO_3$, mais qu'elle se décompose partiellement:

$$2\,Ag_2O_3.AgAzO_3 = 2\,Ag_2O_2 + 2\,O + AgAzO_3,$$

et donne un mélange de $2\,Ag_2O_2$ et de $2\,Ag_2O_3.AgAzO_3$. Mais l'analyse donne jusqu'à présent (avec des solutions de grande concentration) la relation:

$$3\,Ag_2O_3 \text{ et } AgAzO_3,$$

et par conséquent, l'idée de mélange doit être abandonnée. Il est en tout cas utile à savoir ce qu'exigent ces deux formules:

	$2\,Ag_2O_3.AgAzO_3$	$3\,Ag_2O_3.AgAzO_3$
argent	77.34	78.5
azote	2.0	1.46
oxygène excédant	9.17	9.9

sur 100 p. Jusqu'à présent, les données numériques ne sauraient être mises d'accord avec une telle relation.

Enfin on pourrait supposer, qu'une partie de l'oxyde argentique soit Ag_2O. Et c'est en réalité ainsi, le corps noir étant dissocié toujours plus ou moins, mais du reste à un degré très limité, quand il a été fraîchement préparé. Il y a lieu d'accepter, qu'au début de la préparation le corps noir soit un individu chimique, sensiblement pur, contenant (du reste préparé avec des solutions de grande concentration) comme principe intégrant le sel d'un acide, soit

$Ag_2O_2 . AzO_9Ag_5$, soit $AzO_{11}Ag_7$, soit un autre.

Toutefois il est encore possible, et plus probable, que le composé soit:

$$3\,Ag_2O_2 . AgAzO_5$$

ou, en d'autres termes, une combinaison moléculaire de $3\,Ag_2O_2$ et d'un sel d'argent d'un acide $HAzO_5 = AzO_4 . OH$ (l'anhydride étant: $Az_2O_9 = (AzO_4)_2O$.

Pour le moment pourtant on semble devoir adopter provisoirement la formule:

$$2\,Ag_3O_4 . AgAzO_3.$$

Dans ce qui suit on a tâché de donner un résumé des résultats trouvés et du chemin suivi:

1. Méthode de préparation[1]). Le désaccord qui existe encore toujours quant à la composition du composé noir cristallin de Ritter, et cela malgré des recherches réitérées par des expérimentateurs de nom, ainsi que d'autres considérations ont fait naître l'idée, que la concentration de la solution d'azotate d'argent pourrait bien être un facteur important. C'est pourquoi l'on a travaillé avec des solutions d'une concentration de 1000 gr. d'azotate d'argent comme maximum, le minimum n'étant pas encore atteint (on en traitera dans un mémoire suivant); et cela sans et avec neutralisation de la solution avec du carbonate d'argent.

2. Méthodes de dosage[2]). Plusieurs erreurs s'étant glissées peut-être dans les dosages de quelques expérimentateurs, par suite du manque de contrôle, on a tâché de contrôler chaque méthode de dosage. C'est ainsi que l'azote

---

[1]) Ce Mémoire p 3.

[2]) l. c. p. 6.

a été dosé de deux façons différentes, et l'argent de quatre manières.

Le composé noir étant assujetti à une décomposition spontanée (du reste peu accentuée), qui fait éliminer de l'oxygène à la température ordinaire et de même en chauffant un peu, dit de l'oxygène excédant, on a cru de grand intérêt, de doser comme tel l'azotate d'argent $AgAzO_3$ et l'oxyde argentique Ag_2O qui restent, tout l'oxygène excédant étant éliminé. C'est par ce chemin, qu'on peut déterminer par voie empirique, sans faire aucune supposition, la relation de xAg_2O et $yAgAzO_3$; il ne reste alors que l'oxygène excédant (quant à la présence d'eau voir ci-dessous). La composition, donnée sur 100 p. du composé, n'est pas concluante pour un corps qui se décompose à la température ordinaire. Cette relation peut bien être calculée (en partant du dosage d'azote, voir ce mémoire), mais non avec une exactitude satisfaisante.

L'oxygène excédant a été dosé en même temps que l'eau par voie indirecte, et l'eau par voie directe, par conséquent l'oxygène excédant par voie indirecte. Et cela avec intention, car le dosage de l'oxygène excédant (et aussi de l'eau) se fait ainsi avec une exactitude très grande. On s'est servi avec succès d'un bain de limaille de cuivre, au lieu de sable.

On a dosé de même la quantite du corps noir déposé à l'anode, et l'argent comme dépôt à la cathode; ceci étant de certaine importance pour la formule du composé [1]). Car en supposant que tout l'oxygène électrolytique fût employé pour la réaction, il devrait exister (ceteris paribus) une relation constante entre ces deux dépôts à l'anode et à la cathode. Quelle que soit du reste la concentration (du moins encore avec celle de 1000 gr.), de l'oxygène devient libre à l'anode.

---

[1]) l. c. p. 40.

3. Les données numériques, pour ce qui concerne les résultats acquis en travaillant avec des solutions d'une grande concentration, conduisent à la formule brute [1]):

$$3\,Ag_2O\,.\,5\,O\,.\,AgAzO_3,\ \text{soit:}$$
$$2\,Ag_3O_4\,.\,AgAzO_3\ (=3\,Ag_2O_2\,.\,AgAzO_5)$$

sur laquelle on pourrait baser plusieurs formules de structure (voir le mémoire).

4. La quantité d'eau [2]) qui pourrait être présente (en partant de solutions de grande concentration) est tellement restreinte, qu'on doit la considérer comme étant purement accessoire. On veut pourtant encore revenir sur ce sujet.

5. Il semble exister comme limite un maximum de concentration (le courant, la température, le temps, etc. étant constants), avec lequel coïncide quelque peu un maximum de production du composé noir. Le produit formé dans de telles circonstances semble coïncider plus ou moins avec un minimum de vitesse de décomposition [3]) spontanée, répondant par conséquent à un maximum de constance quant à la composition.

Cette décomposition spontanée semble dépendre de la quantité et de la relation de quelques substances accessoires (H_2O, AzO_3H, $AgAzO_3$; tous libres).

La décomposition spontanée est généralement bien limitée; elle pourra être évitée peut-être complètement. Même à 50° C la vitesse de décomposition est de grandeur restreinte [4]), mais commence plutôt à 90°—100° par devenir notable. On peut décomposer le composé noir de telle façon, qu'il reste, après décomposition complète, un squelette en argent des aiguilles noires primitives.

6. L'expérience électrolytique telle qu'elle est arrangée,

---

[1]) l. c. p. 23. [2]) l. c. p. 12—17. [3]) l. c. p. 37. [4]) l. c. p. 18.

peut être considérée comme une très belle expérience (aussi comme expérience de cours), et instructive à plus d'un titre.

Des recherches seront faites encore avec des solutions de concentration moins grande, et on poursuivra l'étude du composé noir dans des directions diverses.

Utrecht, le 10 Décembre 1895.

Recherches réfractométriques (suite),

PAR *M.* I. F. EYKMAN.

Dans un tome précédent de ce recueil (XIV, p. 185) nous avons motivé par voie expérimentale l'emploi de la formule $\frac{n^2 - 1}{n + 0.4} . V M$ pour le calcul des réfractions moléculaires des corps organiques, diverses substances ayant donné pour des intervalles de température d'environ 120° des valeurs ne différant entre elles que de $\pm$ un millième, lorsque pour les formules $n - 1$ et $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ les divergences en moyenne étaient dix fois plus grandes, et s'élevaient souvent à plus d'un pour cent des réfractions moléculaires.

Dans les cas où des évaluations à une température élevée sont inévitables, de telles différences deviennent assez sérieuses, lorsqu'il s'agit d'une comparaison des dates trouvées avec les valeurs calculées au moyen de constantes atomiques, surtout en considérant la petitesse relative de ces constantes, p. e. $H = 1.103$, $O'' - O' = 0.822$, double liaison $= 1,836$ etc. pour la formule $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ d'après BRÜHL.

Or il y a une autre raison bien plus importante, pour laquelle cette comparaison perd beaucoup de sa vigueur, c'est que les constantes nommées sont loin d'être suffisamment exactes pour s'en servir comme base de calcul.

Si p. e. nous prenons les dates trouvées récemment pour les trois paraffines (l. c.) d'après cette formule $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} . V. M.$

		β.	α.	A.
$C_6 H_{14}$	14°	30.21	29.76	29.21
	44°.95	30.28	29.83	29.28
$C_{20} H_{42}$	38°.8	95.93	94.48	92.71
	136°	96.45	95.00	93.22
$C_{32} H_{66}$	80°.4	152.53	150.22	147.40
	140°	153.03	150.70	147.85

elles nous permettent d'appliquer une correction pour les températures élevées, et de les réduire à une température égale, p. e. à 20°, ce qui donne

Réfractions moléculaires à 20°.

	β.	α.	A.
$C_6 H_{14}$	30.225	29.775	29.225
$C_{20} H_{42}$	95.83	94.38	92.61
$C_{32} H_{66}$	152.02	149.74	146.94

De ces chiffres on calcule pour $C H_2$ les valeurs suivantes:

$$\beta = 4.684 \qquad \alpha = 4.614 \qquad A = 4.527$$

lesquelles peuvent être considérées comme exactes à quelques unités près de la troisième décimale.

Pour le carbone et l'hydrogène on pourrait en déduire pour la raie α

$$C = 2.52 \text{ et } H = 1.047,$$

tandis que les valeurs correspondantes de Brühl sont:

$C = 2.48$ et $H = 1.04$ d'après les anciens,
$C = 2.365$ et $H = 1.103$ d'après les calculs récents,

et dont les premières coïncident le mieux avec les nôtres, tandis que les dernières, quoique figurant avec trois déci males, en diffèrent même d'env. 6 pour cent.

La nouvelle valeur de Brühl pour l'hydrogène étant trop grande, celle de C trop petite, elles se compensent à peu

près dans celle de CH_2 (= 4.56 ancienne, = 4.571 nouvelle valeur de Brühl), tandis que la nôtre est 4.614, c'est à dire d'un pour cent encore plus élevée.

Il est évident que de telles divergences suffiront dans beaucoup de cas pour faire échouer toute comparaison un peu rigoureuse, et pour rendre assez problématiques plusieurs conclusions, tirées de calculs au moyen de constantes pareilles.

Or la question, s'il est possible d'évaluer de telles constantes d'une manière absolument exacte, n'a pas trouvé de réponse favorable dans nos recherches ultérieures, où nous avions même dû abandonner toute poursuite d'une formule générale, exprimant pour tous les corps organiques une relation correcte entre la densité et une fonction quelconque de l'indice de réfraction (pouvoir réfringent).

Seulement nous avons pu démontrer déjà pour les formules de M.M. Gladstone et Dale et de M. M. Lorenz que la réfraction de l'homologie dans les termes élevés se comporte practicalement comme une valeur constante qui, pour les termes d'une même série, dans la plupart des cas est atteinte déjà depuis le troisième terme, ne montrant pour les séries différentes que des variations relativement petites et égalant environ les erreurs expérimentales [1]).

C'est pour la formule nouvellement proposée $\frac{n^2 - 1}{n + 0.4}$ qu'il nous reste en premier lieu à fixer les valeurs de l'homologie et à contrôler ensuite leur constance dans les séries différentes.

Paraffines.

Dans notre première communication (tome XII de ce Rec.) sur l'équivalent de réfraction homologique, nous n'avions pu examiner qu'un seul échantillon de paraffine, résultant d'une cristallisation répétée dans l'essence de pétrole d'une paraffine

---

[1]) Il va de soi que tout ce qui concerne la fonction homologique ordinaire (CH_2) est à priori transférable à d'autres groupes homologiques, p. e. $C(CH_3)^2$, CCl_2, CO, etc.

du commerce (p. d. f. env. 70°). Ce spécimen, quoique n'étant pas d'une composition connue par rapport au nombre des groupes CH_2 qu'il contenait, pouvait cependant nous servir, attendu que pour une paraffine très élevée (env. 30 CH_2 d'après le p. d. f. d'env. 78°) il est assez indifférent si l'on calcule la réfraction moléculaire, pour en déduire la valeur de l'homologie, par rapport à une formule $C_n H_{2n+2}$ où n soit pris un peu trop élevé ou trop bas.

Une paraffine de ce genre ayant donné p. e. pour la réfraction spécifique $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)\,d} = 0.3329$, le calcul donne

		P. M.	R. spéc.	Réfr. mol.
pour une formule	$C_{30} H_{62}$	422 ×	0.3329 =	140.48
et pour	$C_{32} H_{66}$	450 ×	0.3329 =	149.80

d'où l'on tire, en soustrayant la valeur des deux hydrogènes terminant la chaîne = 2.1,

pour $C_{30} H_{60} = 30\,CH_2 = 138.38$ donc. $CH_2 = 4.613$ et
pour $C_{32} H_{64} = 32\,CH_2 = 147.70$ „ $CH_2 = 4.616$.

Ce raisonnement cependant n'est valable qu'à la condition que la composition chimique corresponde parfaitement à celle d'une paraffine ($C_n H_{2n+2}$); un contenu p. e. en hydrures de carbone non saturés (oléfines, naphtènes, etc.) ou de composés oxygénés rendrait la conclusion plus ou moins erronnée; et comme nous n'avions pas exécuté d'analyse élémentaire, qui du reste aurait dû être d'une exactitude presque absolue pour pouvoir en conclure l'intégrité parfaite, il nous a semblé préférable d'examiner quelques paraffines préparées par voie de synthèse.

A cet effet nous nous sommes adressés à M. le Prof. Krafft, le priant de vouloir nous céder quelques échantillons des paraffines préparées par lui synthétiquement (Berl. Ber. XV, 1720).

La collection de ces paraffines artificielles étant à notre grand regret épuisée, M. Krafft a eu cependant l'obligeance de nous envoyer plusieurs spécimens de paraffines (C_{17} — C_{23}),

obtenus par lui par fractionnement réitéré et très soigné d'une espèce de lignite (Berl. Ber. XXI, 2256), et de faire préparer de nouveau un échantillon de $C_{32} H_{66}$ par synthèse.

Quant à la pureté de ces substances, nous renvoyons le lecteur à la description de M. Krafft (Berl. Ber. XXI, 2261), d'après laquelle leurs points de fusion et d'ébullition, ainsi que leurs densités et leur composition centésimale, coïncident avec ceux des paraffines artificielles correspondantes.

Nous avons soumis toutes ces paraffines à l'examen optique dans leur état original, quelques-unes aussi ($C_{18, 20, 22}$) après avoir été recristallisées dans de l'essence de pétrole, ce qui cependant n'a amené aucune différence notable dans les résultats numériques.

Aussi pour les termes extrêmes dont nous disposions, le hexane et l'hydrocarbure $C_{32} H_{66}$, nous avons pris des précautions spéciales pour nous assurer de leur pureté, ces deux termes extrêmes surtout étant de la plus grande valeur pour la question qui nous occupe. Le hexane fut obtenu par un fractionnement soigné d'environ 100 gr. (prépar. de Kahlbaum), le corps $C_{32} H_{66}$ fut recristallisé plusieurs fois dans de l'essence de pétrole (p. d'ébull. 40°); la parfaite pureté de ce dernier corps put être constatée encore au moyen d'une méthode, dont je me suis servi déjà pendant plusieurs années et que je crois mériter une application plus générale; j'en donnerai la description dans un prochain numéro.

Enfin nous avons examiné un échantillon, séparé par nous-mêmes d'une paraffine du commerce (p. d. f. environ 44°) par distillation et recristallisation fractionnée et qui, d'après son point de fusion et d'ébullition, serait $C_{20} H_{42}$, mais ne se montrait pas exempt de paraffines homologues d'après la méthode susdite; toutefois il donnait, d'accord avec ce qui a été énoncé plus haut pour les paraffines élevées, des valeurs optiques correspondant parfaitement avec celles d'une paraffine pure.

Le tableau suivant réunit les dates obtenues pour les paraffines

de lignite en C_{17} — C_{23} de M. Krafft (les indices de réfraction comme les densités ont été corrigées sur vacuo), tandis que celles pour les trois autres $C_6 H_{14}$, $C_{32} H_{66}$ et $C_{20} H_{42}$ ont été publiées déjà dans le précédent article.

Formule. (Poids moléc.)	Température	Densité (vac.)	Indices de réfraction. (vac.)			Dispersion.
			β.	α.	A.	β-α.
$C_{23} H_{48}$ (324)	81°.6	0.7577	1.42882	1.42150	1.41259	0.00732
	48°.95	0.7788	1.44167	1.43410	1.42489	0.00757
$C_{22} H_{46}$ (310)	78°.85	0.7560	1.42818	1.42084	1.41191	0.00734
	80°.9	0.7548	1.42749	1.42015	1.41122	0.00734
	46°.7	0.7769	1.44091	1.43332	1.42408	0.00759
$C_{21} H_{44}$ (296)	80°.9	0.7522	1.42604	1.41877	1.40992	0.00727
	49°.5	0.7729	1.43841	1.43087	1.42169	0.00754
$C_{20} H_{42}$ (282)	79°.3	0.7499	1.42486	1.41763	1.40883	0.00723
	45°.6	0.7721	1.43835	1.43083	1.42167	0.00752
	78°.9	0.7502	1.42497	1.41770	1.40885	0.00727
	43°.1	0.7738	1.43912	1.43159	1.42242	0.00753
	42°.9	0.7741	1.43947	1.43193	1.42275	0.00754
$C_{19} H_{40}$ (268)	81°.9	0.7451	1.42225	1.41501	1.40620	0.00724
	34°.6	0.7766	1.44133	1.43378	1.42459	0.00755
$C_{18} H_{38}$ (254)	81°.2	0.7409	1.42000	1.41278	1.40399	0.00722
	80°.95	0.7411	1.42022	1.41307	1.40437	0.00715
	35°.2	0.7720	1.43897	1.43147	1.42234	0.00750
$C_{17} H_{36}$ (240)	80°.85	0.7379	1.41852	1.41128	1.40247	0.00724

Les réfractions moléculaires déduites de ces données se trouvent dans le tableau suivant, ainsi que les valeurs calculées au moyen des constantes obtenues récemment pour les trois paraffines en C_6, C_{20} et C_{32} (loc. cit), et les différences de ces deux valeurs, exprimées en dix-millièmes (der-

nière colonne). Les chiffres entre parenthèses indiquent les températures et les volumes moléculaires.

Formule.		Réfractions moléculaires (vac.) $\frac{n^2-1}{n+0.4}$. V M. trouvées (vol. moléculaire-température)						Calculées.	Différence en dix-millièmes.		
$C_{23}H_{48}$	β.	243.52	(81°.6 — 427.61)	243.61	(43°.95 — 416.02)			243.62	— 4	0	
	α.	239.60		239.68				239.67	— 3	0	
	A.	234.83		234.88				234.85	— 1	+ 1	
$C_{22}H_{46}$	β.	233.20	(78°.85 — 410.05)	233.21	(80 .9 — 410.70)	233.27	(46°.7 — 399.02)	233.19	0	+ 1	+ 3
	α.	229.43		229.44		226.49		229.41	+ 1	+ 1	+ 3
	A.	224.84		224.84		224.88		224.80	+ 2	+ 2	+ 3
$C_{21}H_{44}$	β.	222.74	(80°.9 — 393.51)	222.69	(49°.5 — 382.97)			222.76	— 1	— 3	
	α.	219.15		219.09				219.15	0	— 3	
	A.	214.79		214.68				214.75	+ 2	— 3	
$C_{20}H_{42}$	β.	212.30	(79°.3 — 376.05)	212.35	(45°.6 — 365.24)			212.33	— 1	+ 1	
	α.	208.89		208,92				208.89	0	+ 1	
	A.	204.74		204.73				204.70	+ 2	+ 1	
	β.	212.27	(78°.9 — 375.90)	212.28	(43°.1 — 364.44)	212.31	(42°.9 — 364.30)	212.33	— 3	— 5	— 1
	α.	208.84		208.81		208.88		208.89	— 2	— 4	0
	A.	204.67		204.63		204.70		204.70	— 1	— 3	0
$C_{19}H_{40}$	β.	201.88	(81° 9 — 359.66)	201.93	(34°6. — 345.09)			201.90	— 1	+ 1	
	α.	198.62		198.67				198.63	0	+ 2	
	A.	194.64		194.71				194.65	0	+ 3	
$C_{18}H_{38}$	β.	191.45	(81°.2 — 342.85)	191.50	(80°.95 — 342.73)	191.55	(35°.2 — 329.01)	191.47	— 1	+ 2	+ 4
	α.	188.35		188.43		188.47		188.37	— 1	+ 3	+ 5
	A.	184.56		184.68		184.71		184.60	— 2	+ 4	+ 6
$C_{17}H_{36}$	β.	181.03	90°.-5 — 325.25)					181.04	0		
	α.	178.08						178.11	— 2		
	A.	174.48						174.55	— 4		

L'excellente concordance entre les valeurs trouvées et calculées, se manifestant déjà à première vue dans les chiffres figurant dans la dernière colonne (qui dans β et α ne surpassent dans aucun cas un demi millième), ne laisse aucun doute sur l'exactitude avec laquelle les constantes pour CH_2 ont été évaluées (l. c.); celle-ci ressort avec plus d'évidence pourtant du calcul suivant, permettant, vu le grand nombre des expériences, d'éliminer l'erreur expérimentale.

Même dans le cas où la valeur de l'homologie changerait peu à peu avec le nombre des groupes CH_2, nous pourrions nous servir, pour le calcul de la valeur moyenne du terme médiaire $C_{20}H_{42}$, de toutes les données, en prenant autant de termes plus élevés que plus bas, le surplus d'un côté égalant le déficit de l'autre.

Ainsi nous avons:

	β.	α.
$5 \times C_{20}H_{42} =$	1061.46	1044.34
$2 \times (C_{21}H_{44} + C_{19}H_{40}) = 4 \times C_{20}H_{42} =$	849.24	835.53
$3 \times (C_{22}H_{46} + C_{18}H_{38}) = 6 \times C_{20}H_{42} =$	1274.18	1253.61
$2 \times (C_{23}H_{48} + C_{17}H_{36}) = 4 \times C_{20}H_{42} =$	849.19	835.44
Somme $19 \times C_{20}H_{42} =$	4034.07	3968.92
donc $C_{20}H_{42} =$	212.32 et	208.89
tandis que les valeurs calculées sont	212.33 „	208.89

c'est à dire pour α coïncidence parfaite, et pour β une différence d'un vingt-millième.

Quant à la question d'un changement graduel des valeurs homologiques avec le nombre des CH_2, l'identité jusque dans la troisième décimale des valeurs déduites de C_6, C_{20} et C_{32} (loc. c.) prouve qu'une telle variation n'est pas appréciable; cela résulte de même des dates présentes (C_{17-23}), en ce que les divergences (dernière colonne du tableau précédent) sont sensiblement de la même grandeur pour les termes élevés et inférieurs.

Nous nous croyons donc bien justifiés en concluant que: pour l'état liquide les réfractions et dispersions de

l'homologie, dans la série des paraffines, sont constantes, du moins depuis le sixième (mais probablement déjà depuis le troisième [1]) terme, leurs valeurs étant pour la formule

$$\frac{n^2 - 1}{n + 0.4} \cdot V\ M.\ (vac.)$$

$$\beta = 10.431 \quad \alpha = 10.260 \quad A = 10.052 \quad \beta\text{-}\alpha = 0.171,$$

indépendantes de la température et exactes à environ une unité près de la troisième décimale.

En acceptant la constance pour tous les groupes CH_2, le calcul donne pour les deux CH_3 ou H_2 terminant la chaîne des paraffines:

	β.	α.	A.	β-α.
CH_3	12.285	12.105	11.885	0.180
H_2	3.71	3.69	3.67	0.020.

(à suivre).

[1]) Le propane étant le premier terme de la série qui contient un CH_2.

L'action de l'acide azotique sur les mono-et les diméthylamides,

PAR *M.* A. P. N. FRANCHIMONT.

Dans un mémoire publié en avril 1887 [1]) j'ai discuté l'action de l'acide azotique sur les amides et sur les alkylamides et établi que, pour ce qui concerne les mono-et les diméthylamides, on pouvait déjà alors distinguer quatre cas où d'une manière différente se montre l'influence exercée sur cette action par le résidu acide qu'elles contiennent.

Depuis ce temps les exemples ont beaucoup augmenté, et il me semble opportun de fixer de nouveau l'attention sur cette influence remarquable.

L'action de l'acide azotique est celle de l'acide réel ou absolu à la température ordinaire.

1°. Ni la mono-ni la diméthylamide ne sont attaquées.

Exemples: la mono-et la diméthylamide de l'acide nitrobenzoïque [2]). On pourrait y ajouter les éthers méthylique et éthylique des acides mono-et diméthyloxamique [3]), puis la mono-et la diméthylamide de l'acide trichloracétique [4]). Cependant avec les éthers de l'acide monométhyloxamique on n'a pas retrouvé avec certitude le corps intact après le traitement avec l'acide azotique; on a dû se borner à démontrer que, ni une oxydation, ni un dégagement de protoxyde d'azote n'avait eu lieu, et qu'on ne put trouver de produit nitré. Avec la monométhylamide de l'acide trichloracétique il y avait, quoique très lentement, un dégagement de proto-

---

[1]) Ce Rec. T. VI, p. 140.
[2]) Ce Rec. T. IV, p. 384.
[3]) Ce Rec. T. VIII, p. 304.
[4]) Ce Rec. T. VI, p. 234.

xyde d'azote. Les éthers de l'acide diméthyloxamique et la diméthylamide de l'acide trichloracétique ont été retrouvés intacts. Il vaudrait donc mieux de ranger les dérivés de l'acide trichloracétique dans une seconde catégorie: celle où la monométhylamide est lentement attaquée, la diméthylamide point du tout, et les dérivés susdits de l'acide oxamique formeraient alors la transition entre ces deux.

Un exemple frappant d'une troisième catégorie: celle où la monométhylamide donne facilement un dérivé nitré, tandis que la diméthylamide n'est pas attaquée, se trouve dans les dérivés suivants de l'acide oxalique: la diméthyloxamide (a. b.) donnant immédiatement le derivé dinitré [1]), et la tétraméthyloxamide qui n'est pas attaquée [2]).

2°. La monométhylamide donne du protoxyde d'azote, l'acide et l'azotate de méthyle, tandis que la diméthylamide fournit la diméthylnitramine et l'acide. Le dégagement de protoxyde d'azote et d'azotate de méthyle est la preuve de la production d'un dérivé nitré peu stable en présence de l'acide azotique.

Exemples: les méthylamides des acides acétique [3]), triméthylacétique [4]), heptylique [5]), succinique [6]), diméthylmalonique [7]), aminoformique [8]), etc.

3°. La monométhylamide donne un dérivé nitré plus stable, tandis que la diméthylamide fournit la diméthylnitramine et l'acide.

Exemples: les méthylamides des acides phényl- [9]) et éthylsulfoniques [10]), et celles de l'acide sulfurique [11]) lui même.

On pourrait à la rigueur les ranger dans la classe précédente, puisque la seule différence consiste en ce que les dérivés nitrés des monométhylamides sont plus stables en

---

[1]) Ce Rec. T. II, p. 96.
[2]) Ce Rec. T. XIII, p. 334.
[3]) Ce Rec. T. II, p. 340.
[4]) Ce Rec. T. VI, p. 234.
[5]) Ce Rec. T. VI, p. 247.
[6]) Ce Rec. T. IV, p. 195.
[7]) Ce Rec. T. IV. p. 195.
[8]) Ce Rec. T. III, p. 216.
[9]) Ce Rec. T III, p. 7.
[10]) Ce Rec. T. V, p. 274.
[11]) Ce Rec. T. III, p. 417.

présence de l'acide azotique que ceux de la classe précédente.

4°. La monométhylamide donne un dérivé nitré, tandis que la diméthylamide subit l'oxydation d'un des groupes méthyle qui se détache et est remplacé par le groupe $Az\,O_2$, de sorte qu'il se forme le même dérivé qu'avec la monométhylamide.

Exemples: les méthylamides de l'acide picrique [1]), des dinitrocrésols ortho et para et du trinitrométacrésol [2]), puis les éthers méthylique et éthylique des acides mono-et diméthylaminoformique qui donnent les uréthanes nitrées [3]). Cependant je ferai remarquer qu'avec les dérivés aromatiques souvent la réaction n'a lieu qu'à chaud, tandis qu'avec les uréthanes aliphatiques la réaction se passe à froid.

Dans tous les exemples cités il n'y a que le radical acide qui varie, le reste étant absolument le même. Il faut donc bien attribuer aux différents radicaux acides les différences qui se montrent dans l'action de l'acide azotique dans les mêmes circonstances, et pour les expliquer on pourrait se servir d'abord du principe négatif. Car, en partant du fait que l'acide azotique seul à la température ordinaire ne produit jamais de dérivé nitré avec les amines aliphatiques, mais bien avec les amides et avec les amines aromatiques nitrées, on voit clairement l'influence du radical négatif en général. Les différences qui ont été observées pourraient alors être attribuées peut-être au différent degré de négativité de ces radicaux.

Si l'on compare entr'eux quelques-uns de ces radicaux et leur influence, on voit p. e. que l'influence de $C\,O.\,C_6\,H_4\,(Az\,O_2)$ est à peu près égale à celle de $C\,O.\,C\,O_2\,C_n\,H_{2n+1}$, et ne diffère pas beaucoup de celle de $C\,O.\,C\,Cl_3$. Celle de $C\,O.\,C\,H_3$ est égale à celle de $C\,O.\,C\,(C\,H_3)_3$. Celle de $C_6\,H_2\,(Az\,O_2)_3$ est égale à celle de $C\,O_2\,C_n\,H_{2n+1}$; un

---

[1]) Ce Rec. T. II, p. 108.
[2]) Ce Rec. T. III, p. 392.
[3]) Ce Rec. T. VII, p. 343 et VIII, p. 298.

exemple frappant de cette égalité est fourni par les corps suivants: $Az\,H\,(C\,O_2\,C_n\,H_{2n+1})_2$ [1]), $Az\,H\,.\,C\,O_2\,C_2\,H_5\,.\,C_6\,H_2\,(Az\,O_2)_3$ [2]) et $Az\,H\,\{C_6\,H_2\,(Az\,O_2)_3\}_2$ [3]), qui ne sont pas attaqués par l'acide azotique. Ces corps fournissent encore une preuve de plus que par accumulation des mêmes groupes négatifs, qui donnent à l'hydrogène lié à l'azote la faculté de réagir avec l'acide azotique, cette faculté peut se perdre.

Une influence différente est exercée par les groupements $C\,O\,.\,C\,O\,O\,.\,C_n\,H_{2n+1}$ et $C\,O\,.\,C\,O\,.\,Az\,H\,.\,C\,H_3$, par $C\,O\,.\,O\,C_n\,H_{2n+1}$ et $C\,O\,.\,Az\,H_2$, dont la cause pourrait résider dans la nature très différente de $O\,C_n\,H_{2n+1}$ et $Az\,H_2$ (ou $Az\,H\,C\,H_3$).

D'autre part aucune influence de cette sorte ne se fait sentir par les groupes $S\,O_2\,.\,Az\,H\,C\,H_3$, $S\,O_2\,.\,C_6\,H_5$, $S\,O_2\,.\,C_2\,H_5$, car les méthylamides et diméthylamides qui les contiennent réagissent de la même façon avec l'acide azotique.

Considérons encore un peu plus l'influence curieuse du groupe $C\,O_2\,C_n\,H_{2n+1}$, égale à celle de $C_6\,H_2\,(Az\,O_2)_3$; tandis que les monométhylamides contenant ces groupes donnent des dérivés nitrés, les diméthylamides donnent les mêmes dérivés nitrés, mais en même temps un groupe méthyle est oxydé; cette oxydation n'a été rencontrée jusqu'à présent dans aucun autre cas. Ceci est plus frappant encore, quand au lieu des diméthylamides on considère les pipéridides. La pipéridine [4]) elle-même n'est pas attaquée par l'acide azotique, tandis que son uréthane [5]) est oxydée et nitrée avec véhémence (production de nitrodéhydropipérylurethane), ainsi que son dérivé picrique [6]), que son urée [7]) donne la nitropipéridine, et que l'oxalpipéridide, ainsi qu'on le verra dans la note suivante, n'est pas attaquée du tout. L'influence des

---

[1]) Ce Rec. T. VIII, p. 294.
[2]) Ce Rec. T. X, p. 135.
[3]) Ber. d. D. ch. Ges. T. VII, p. 1399.
[4]) Ce Rec. T. VIII, p. 299.
[5]) Ibid. p. 300.
[6]) Voyez le mémoire suivant: Sur quelques pipéridides et leur action avec l'acide azotique, par MM. A. P. N. Franchimont et H. J. Taverne.
[7]) Ibid. p. 301.

différents groupes sur la pipéridine semble donc la même que sur la diméthylamine [1]).

A quoi tient l'influence remarquable des groupes $CO_2C_nH_{2n+1}$ et $C_6H_2(AzO_2)_3$? Est-ce seulement à leur nature, ou encore à quelqu'autre cause telle que leur forme spéciale? Je ne saurais le dire pour le moment, mais je tâcherai par de nouvelles expériences d'élucider cette question.

---

[1]) Voyez le mémoire suivant: Sur quelques pipéridides et leur action avec l'acide azotique, par M.M. A. P. N. Franchimont et H. J. Taverne.

L'oxalpipéridide et son action avec l'acide azotique,

PAR *M.M.* A. P. N. FRANCHIMONT et H. VAN ERP.

L'oxalpipéridide fut préparée en premier lieu par C. SCHOTTEN [1]) en chauffant des quantités équivalentes d'éther oxalique et de pipéridine. Elle est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, d'où elle se cristallise en aiguilles, fondant à 90°. Presque en même temps KAMENSKY [2]) l'a préparée de la même façon; il trouva le point de fusion de 88°—89°, et indiqua sa facile solubilité dans le chloroforme. Tous les deux chimistes ont observé qu'elle distillait au-dessus de 360°. Nous l'avons préparée aussi en chauffant jusqu'à l'ébullition le mélange de pipéridine et d'éther oxalique pendant onze heures; puis on distilla d'abord jusqu'à 300° et ensuite jusqu'à environ 500°. Ce qui avait distillé au-dessus de 300° fut dissout dans l'éther et décoloré par le noir animal. Après l'évaporation de l'éther on obtint des cristaux nageant dans une matière huileuse. En les recristallisant par l'essence de pétrole (bouillant de 60°—75°), dans lequel ils sont peu solubles, ils avaient le point de fusion 89°—90°. Recristallisés encore une fois par l'éther, et séchés dans le vide sur l'acide sulfurique, leur point de fusion n'avait pas changé. C'étaient de fines aiguilles dont l'analyse élémentaire démontra la pureté.

L'oxalpipéridide fut encore obtenue par M. ROUFFAER en fai-

[1]) Ber. d. d. ch. G. zu Berlin T. XV, p. 426.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. T. 214, p. 278.

sant bouillir une solution éthérique du chlorure de l'acide pipéridinoformique avec du sodium. Le chlorure était préparé au moyen de l'oxychlorure de carbone et de la pipéridine en solution benzénique, ainsi qu'il a été décrit pour le chlorure de l'acide diméthylaminoformique [1]).

L'oxalpipéridide se dissout dans l'acide azotique réel sans qu'on observe de réaction, le dégagement de chaleur n'est que très faible, la solution se colore à peine: en tout cas il n'y a pas de réaction violente, ni d'oxydation sensible, quoiqu'on puisse entendre une crépitation. Le liquide ne dégage pas de gaz, et dans le vide sur de la potasse il cristallise après quelques jours.

La masse cristallisée est déliquescente, soluble dans le chloroforme, peu soluble dans l'éther; la solution aqueuse est acide et présente les réactions de l'acide azotique; neutralisée par du carbonate acide de potassium et épuisée par l'éther, elle fournit l'oxalpipéridide cristallisée, fondant de 89°—90°.

Dans une seconde expérience, exécutée avec une plus grande quantité de matière, on a dissout une partie du produit cristallisé dans de l'eau, et l'on y a ajouté un excès de carbonate de barium; ensuite on l'a fait sécher d'abord à l'air, puis dans le vide, et enfin on a extrait la masse par l'éther qui, après évaporation spontanée, fournit l'oxalpipéridide cristallisée du point de fusion 90°—91°, dont le dosage d'azote fournit le résultat suivant: 0.2398 gr. donnèrent 26.5 c. c. d'Az à 19° et 754 m.m. de pression à 0°; donc trouvé 12.59 p. 100 d'Az, calculé pour l'oxalpipéridide 12.50 p. 100.

La quantité de pipéridide regagnée était à peu près celle qui avait été employée.

L'acide azotique fut dosé par titrage; on trouva 30.16 p. 100. Deux mois plus tard par un séjour dans le vide

---

[1]) Ce Rec. T. XIII, p. 333.

sur la potasse la substance avait perdu de l'acide azotique, et n'en contenait plus que 16.32 p. 100.

Très probablement se présente ici le même cas qui a été observé il y a dix ans avec la diméthyloxamide [1]). C'est à dire que l'oxalpipéridide semble former une combinaison avec deux molécules d'acide azotique, perdant successivement l'acide quand on la place dans une atmosphère exempte d'acide azotique.

L'oxalpipéridide, en ce qu'elle ne fournit pas la nitropipéridine, et que le groupe pipéridinique n'est ni oxydé ni nitré, se comporte donc envers l'acide azotique comme la tétraméthyloxamide qui n'est pas décomposée non plus. On voit que le résidu de l'acide oxalique $CO - CO$ protège les groupes liés à l'azote, tandis que le groupement $CO.OC_nH_{2n+1}$ p. e. exerce une influence contraire (voir aussi le mémoire suivant).

---

[1]) Ce Rec. T. IV, p. 196.

Quelques pipéridides et leur action avec l'acide azotique,

PAR *M.M.* A. P. N. FRANCHIMONT et H. J. TAVERNE.

L'acide azotique, comme l'on sait, n'agit pas de la même façon avec les diméthylamides des acides oxalique et alkylcarbonique; tandis que la tétraméthyloxamide n'est pas attaquée [1]), les diméthylamides des acides alkylcarboniques (diméthyluréthanes) [2]) sont oxydées et nitrées à la fois, c'est à dire qu'un groupe CH_3 est éliminé, oxydé et remplacé par le groupe AzO_2.

Les pipéridides se comportent jusqu'à un certain degré d'une façon analogue. L'oxalpipéridide (voir la note précédente) n'est pas attaquée, tandis que la pipérylurèthane est oxydée et nitrée [3]), quoique paraît-il d'une manière un peu différente, puisqu'elle donne la nitrodéhydropipérylurèthane de M. SCHOTTEN.

L'influence exercée par le résidu acide sur le groupe diméthylaminique est, comme on le voit, analogue à celle qui s'exerce sur le groupe pipéridinique. Nous désirions savoir si cette analogie se présenterait encore en d'autres cas. C'est pourquoi nous avons préparé trois autres pipéridides que nous avons soumises ensuite à l'action de l'acide azotique.

D'abord la pipéridide de l'acide trichloracétique.

On sait que la diméthylamide de cet acide n'est pas

---

[1]) Ce Rec. T. XIII, p. 334.

[2]) Ce Rec. T. VII, p. 343 et T. VIII, p. 298.

[3]) C. Rec. T. VIII, p. 300.

attaquée par l'acide azotique [1]; il fallait donc se demander si le groupement $CCl_3 . CO$ préserve le groupe pipéridinique, comme il le fait pour le groupe diméthylaminique, contre l'attaque de cet acide.

La trichloracétpipéridide n'est pas connue jusqu'ici; du moins nous n'avons pu trouver aucune indication qu'elle ait été préparée. Nous l'avons obtenue de la façon suivante. Une solution de chlorure de trichloracétyle dans trois fois son volume d'éther sec fut versée lentement dans une solution de pipéridine, également dans trois fois son volume d'éther; à cause de la violence de la réaction on refroidissait le mélange. Les poids employés pour le chlorure et la pipéridine étaient égaux. Il se déposa du chlorhydrate de pipéridine qu'on sépara par filtration et qu'on lava à l'éther. Après évaporation de l'éther, le résidu qui sentait la pipéridine, et qui était légèrement coloré, fut traité avec de l'eau et repris par l'éther. La solution éthérique, séchée par du chlorure de calcium, abandonna par évaporation la pipéridide bien cristallisée mais colorée. Dissoute dans un peu d'essence de pétrole chaude elle se cristallisa par le refroidissement, mais garda sa couleur. Des recristallisations par l'alcool, le chloroforme, l'acétone, le benzène et l'éther acétique ne la purifiaient pas. C'est pourquoi elle fut redissoute dans l'éther et décolorée par le noir animal. La solution incolore fournit alors de grands cristaux parfaitement incolores du point de fusion 45°.

L'analyse élémentaire a donné le résultat suivant: 0.206 gr. donnèrent 0.0812 gr. H_2O et 0.277 gr CO_2; 0.3246 gr. donnèrent 19 c. c. d'Az à 15° et 752 m.m.; 0.2464 gr. donnèrent 13.6 c.c. à 14° et 764 m.m. Dans un dosage du chlore selon la méthode de Carius 0.1669 gr. donnèrent 0.314 gr. $AgCl$; 0.1827 gr. 0.342 gr. $AgCl$. Donc trouvé: C 36.67 p. 100, H 4.38, Az 6.78 et 6.52, Cl 46.53 et 46.24; calculé (pour $C_7H_{10}AzCl_3O$) C 36.44 p. 100, H 4.33, Az 6.07, Cl 46.2.

---

[1]) Ce Rec. T. VI, p. 234.

La trichloracétpipéridide est insoluble dans l'eau et n'est pas décomposée par l'ébullition avec ce liquide. Elle se dissout aisément dans les dissolvants ci-dessus indiqués, et possède à un haut degré la propriété de former des solutions sursaturées dans l'éther et l'essence de pétrole.

En la portant dans cinq fois son poids d'acide azotique réel (ou absolu) à la température ordinaire on ne remarqua qu'un très faible dégagement de chaleur, et aucun indice d'oxydation, aucune coloration. Après une heure et demie on versa la solution dans de l'eau glacée, on satura l'acide azotique par du carbonate de barium et on reprit la matière séparée par l'essence de pétrole. Cette solution fournit par évaporation spontanée de grands cristaux incolores du poids environ des trois quarts de la pipéridide employée. Leur point de fusion se trouvait à 45°.5.

Un dosage de chlore selon Carius et un dosage d'azote donnèrent les résultats suivants: 0.148 gr. donnèrent 0.2776 gr. $AgCl$; 0.1930 gr. donnèrent 11 c. c. d'Az à 11° et 750 m.m. Donc trouvé: 46.40 p. 100 de Cl et 6.70 p. 100 d'Az. La trichloracétpipéridide exige 46.2 p. 100 de Cl et 6.07 p. 100 d'Az.

Ces résultats et le point de fusion démontrent assez que la majeure partie de la trichloracétpipéridide n'a pas été attaquée par l'acide azotique.

Toutefois, en abandonnant à soi une solution de trichloracétpipéridide dans l'acide azotique pendant vingt-quatre heures dans une atmosphère sèche, nous n'avons pas réussi à en réobtenir la pipéridide à l'état cristallisé. La solution s'était colorée et avait produit des vapeurs rouges. Le produit semi-liquide que nous en avons retiré contenait du chlore et donnait, en le traitant avec un alcali, des vapeurs alcalines ayant l'odeur de la pipéridine.

Peut-être que l'action protectrice du groupe $CCl_3 . CO$ n'est pas absolue. On se rappellera que la trichloracétméthylamide est aussi attaquée très lentement.

La seconde pipéridide que nous avons examinée est celle

de l'acide benzènesulfonique. On sait que la diméthylamide de cet acide [1]) est décomposée avec production de diméthylnitramine et d'acide benzènesulfonique (nitré ou non). Si l'influence du groupement $C_6 H_5 . S O_2$ sur la pipéridine est la même que sur la diméthylamine, on pourrait obtenir la nitropipéridine; toutefois comme la nitropipéridine ne supporte pas longtemps l'action de l'acide azotique [2]), il fallait soustraire après peu de temps le produit formé à cette action.

La benzènesulfonpipéridide a été préparée par M. Hinsberg [3]) et par M. Schotten [4]), en traitant le chlorure de l'acide benzènesulfonique avec la pipéridine en solution aqueuse en présence d'un alcali. Nous l'avons préparée en versant le chlorure dans une solution aqueuse de deux molécules de pipéridine et en agitant. Le corp solide qui se formait fut recristallisé par l'alcool et analysé. Il était pur, car on a trouvé 58.52 p. 100 C, 6.66 p. 100 H, 14.15 p. 100 S et 6.24 p. 100 Az, tandis que la théorie exige C 58.66, H 6.66, S 14.22, Az 6.22; le rendement était de 92 p. 100. Le point de fusion fut trouvé entre 92° et 93°. Du reste il avait les propriétés indiquées pour la benzènesulfonpipéridide.

En portant cette pipéridide par petites quantités à la fois dans cinq fois son poids d'acide azotique réel (ou absolu), refroidi par de l'eau glacée, on peut l'y laisser cinq minutes ou dix tout au plus. On verse alors, tout en remuant, la solution sur un mélange de glace pilée et de carbonate de sodium, en quantité suffisante pour neutraliser l'acide. La solution présente alors l'odeur de la nitropipéridine, et quand on la distille on obtient un liquide aqueux sous lequel se trouve une couche huileuse. Cette couche, séparée et séchée sur l'acide sulfurique, est la nitropipéridine; car

---

1) Ce Rec. T. III, p. 7.
2) Ce Rec. T. VIII, p. 333.
3) Liebig's Ann. T. 265, p. 132.
4) Ber. d. d. ch. Ges. zu Berlin T. 24, p. 3695.

un dosage d'azote donna le résultat suivant: 0.1297 gr. donnèrent 23.4 c. c. d'Az à 13° et 762 m.m.; donc trouvé 21.45 p. 100, calculé 21.54 p. 100 d'Az. Le point de fusion de cette nitropipéridine fut trouvé à — 5°. Celui de la nitropipéridine préparée avec la pipérylurée avait été trouvé à — 6° (expérience inédite). Le liquide aqueux, une solution saturée de nitropipéridine, traité avec de l'acide acétique et le zinc fournit un liquide fortement réducteur, contenant sans doute la pipérylhydrazine [1]).

La décomposition presque immédiate de la benzènesulfonpipéridide par l'acide azotique est donc la même que celle de la benzènesulfondiméthylamide.

La troisième pipéridide que nous avons soumise à l'action de l'acide azotique est celle de l'acide picrique. La diméthylamide de cet acide subit dans cette action la perte d'un groupe méthyle qui est oxydé, et remplacé par AzO_2 [2]); c'est la même réaction que présentent les éthers de l'acide diméthylaminoformique, les diméthyluréthanes [3]). Or, comme la pipérylurèthane donne la nitrodéhydropipérylurèthane [4]), l'analogie de l'influence du résidu de l'acide picrique et du groupe carboxalkylique faisait prévoir la production d'une picrylnitrodéhydropipéridide.

La picrylpipéridide a été préparée par M. Turpin [5]), en faisant réagir en solution alcoolique la pipéridine sur le chlorure de picryle en présence d'hydrate de sodium. Son point de fusion se trouve à 106°. Peu après M. Schotten [6]) la prépara par l'action de deux molécules de pipéridine sur une du chlorure de picryle en solution éthérique. Il remarqua

---

[1]) Selon des expériences inédites de l'un de nous la nitropipéridine a fourni par sa réduction la pipérylhydrazine qui, à son tour, par oxydation donne la tétrazone caractéristique.

[2]) Ce Rec. T. II, p. 108.

[3]) Ce Rec. T. VII, p. 343 et VIII, p. 298.

[4]) Ce Rec. T. VIII, p. 300.

[5]) Journ. Chem. Society T. 59, (1891), p. 716.

[6]) Ber. d. d. ch. Ges. zu Berlin T. 24, p. 3688.

l'action violente de l'acide azotique sur ce corps, mais ne réussit pas à isoler le produit de cette action.

Nous l'avons préparée en ajoutant à une solution chaude de deux molécules de pipéridine dans l'alcool une de chlorure de picryle. Par le refroidissement la pipéridide se cristallise. Elle fut recristallisée deux fois par l'alcool, et l'analyse élémentaire démontra qu'elle était pure, car on a trouvé C 44.53 p. 100, H 4.21, Az 18.94, au lieu de C 44.59, H 4.05, Ag 18.91 qu'exige la théorie. Le rendement est de 96 p. 100.

En ajoutant par très petites quantités à la fois une partie de la picrylpipéridide à cinq parties d'acide azotique réel (ou absolu), refroidi par de l'eau glacée, on entend à chaque fois un sifflement et la solution se colore un peu. En la versant immédiatement dans de l'eau glacée une substance rouge orangée se sépare qui, recueillie sur un filtre, lavée et séchée, fut recristallisée par l'alcool chaud, dans lequel elle n'est pas très soluble. Elle forme des aiguilles rouges dont le point de fusion, après recristallisation, se trouva à 195°. Par une nouvelle recristallisation le point de fusion ne changea pas.

Cependant, sans qu'on ait pu trouver pourquoi, on ne réussit pas toujours à obtenir ce corps, souvent on n'obtint que des produits glutineux, résineux, dont il fut impossible de retirer le corps cristallisé.

On varia le mode d'opérer en employant un mélange d'acides azotique et sulfurique, en ajoutant de l'urée etc. etc., sans meilleur résultat, jusqu'à ce qu'enfin la méthode suivante permît d'obtenir le corps susdit à volonté.

Un gramme de picrylpipéridide fut dissout dans neuf grammes d'acide acétique cristallisable; cette solution fut versée lentement dans cinq grammes d'acide azotique réel, refroidi par de l'eau glacée. Lorsque le tout avait été ajouté on le versa immédiatement dans de l'eau glacée. Le précipité rouge orangé lavé, séché et recristallisé, avait le même aspect et le même point de fusion que celui qui avait été

obtenu avec l'acide azotique seul, à savoir 195°. Le rendement est de 92 p. 100 de la théorie.

L'analyse élémentaire a donné le résultat suivant: 0.2448 gr. donnèrent 0.3476 gr. CO_2 et 0.059 gr. H_2O; 0.1582 gr. donnèrent 28 c. c. d'Az à 13° et 782 m. m.; 0.1444 gr. donnèrent 23.8 c. c. d'Az à 5° et 779 m. m. Donc: trouvé C 38.73 p. 100, H 2.68 p. 100, Az 21.53 et 20.73 p. 100.

Il est donc bien vraisemblable, que le produit obtenu est analogue à la nitrodéhydropipérylurèthane, et sera la picrylnitrodéhydropipéridide qui exige C 38.93, H 2.65, Az 20.65.

Ce corps, chauffé légèrement avec une lessive de potasse de 10 p. 100, se dissout lentement, et après refroidissement il se dépose des aiguilles jaunes, insolubles dans l'alcool, ressemblant au picrate de potassium. Ces aiguilles furent traitées avec l'acide chlorhydrique; le produit fut extrait par l'alcool, puis après évaporation de celui-ci par l'éther qui laissa l'acide picrique fondant à 122°.

A cause de cette facile décomposition par les alcalis nous espérons, que le produit nitré de la picrylpipéridide sera plus apte à l'étude du dérivé nitré de la pipéridine que la nitrodéhydropipérylurèthane, et nous nous proposons d'examiner plus en détail le second produit du dédoublement.

Pour le moment nous nous contentons d'avoir démontré, que l'influence des divers groupes négatifs — résidus d'acides — sur la pipéridine est analogue à celle qui est exercée sur la diméthylamine, et que les prévisions, déduites de la connaissance que nous possédons de l'action de l'acide azotique sur les diméthylamides, se sont vérifiées avec les dérivés de la pipéridine.

Sur le dosage de l'oxygène dans les eaux,

PAR *M.* G. ROMIJN.

En 1893 j'ai publié une méthode pour le dosage de l'oxygène dans les eaux, destinée à contribuer à la solution des questions d'hygiène, et dont la description se trouve dans ce Recueil XII, p. 241.

Cette méthode, bien qu'elle permette le dosage à toute heure et en tout endroit, m'a paru cependant un peu compliquée dans sa préparation et son application, ce qui n'était pas propre à la faire apprécier.

Heureusement je puis proposer une amélioration qui permettra d'ajouter tous les instruments nécessaires pour le dosage de l'oxygène à un appareil portatif pour l'analyse des eaux.

J'y suis arrivé en renonçant à l'emploi de l'hyposulfite de soude comme agent réducteur. Celui-ci exigeait pour sa conservation et pour son emploi quelques arrangements qui ne permettaient pas une grande simplification des instruments. Ces considérations m'ont amené à la recherche d'un autre corps désoxydant, et je crois l'avoir trouvé dans les sels manganeux déjà employés pour ce dosage par MM. L. W. WINKLER [1]) et M. MÜLLER [2]). Ces auteurs ajoutent à l'échantillon d'abord une solution mixte d'un sel manganeux (chlorure ou sulfate) et d'iodure de potasse, et ensuite de la soude caustique. L'oxyde manganeux dégagé s'empare de l'oxygène

---

[1]) Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. 1888, p. 2843.

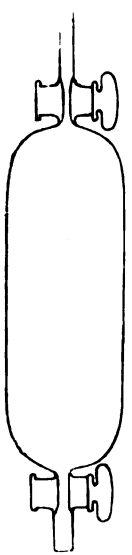
[2]) Chemiker Zeitung 1889, p. 1188.

libre, et se dépose au fond du flacon bien fermé. On peut alors y verser une quantité suffisante d'acide chlorhydrique; l'oxyde manganeux partiellement oxydé se redissout et dégage une quantité d'iode équivalente à la quantité d'oxygène préalablement dissoute dans l'eau.

Cette réaction ne pouvait servir pour le dosage dans ma pipette, où j'avais réussi à empêcher l'oxygène atmosphérique de troubler les résultats, parce qu'il eut été très difficile d'enlever une partie de l'eau sans perte d'oxyde manganique. Il fallait donc appliquer le sel manganeux en solution alcaline.

M. Linossier [1]) a décrit, déjà en 1891, une méthode de dosage de l'oxygène avec une solution alcaline de sulfate ferreux dans le sel de Seignette.

Ensuite je tâchais aussi de retenir l'oxyde manganeux en dissolution par une addition de sel de Seignette, mais j'éprouvais quelques difficultés qui m'ont empêché longtemps d'obtenir un résultat.



Quand on verse dans l'eau une solution d'une molécule de chlorure manganeux, puis deux molécules de sel de Seignette et enfin de la lessive de soude en excès, on obtient une solution tout à fait limpide, mais qui commence aussitôt à se brunir par la transformation d'oxyde manganeux en oxyde manganique. Quand celui-là est en excès, toute la quantité d'oxygène dissoute est usée dans dix minutes. Quand on dissout le sel de Seignette dans la lessive de soude, le liquide obtenu a bientôt perdu son pouvoir dissolvant pour l'oxyde manganeux; si on voulait ajouter le tartrate à la solution de chlorure de manganèse, le tartrate de manganèse serait presque totalement précipité.

Pour profiter de cette réaction pour le dosage de l'oxygène j'opère donc de la manière suivante. Une pipette,

---

[1]) Journal de Pharm. et de Chim. 1891, p. 103.

fermée des deux côtés de robinets en verre à une voie, et qui porte sur son robinet supérieur un tube gradué, contenant environ un c. c. jusqu'à la marque, est remplie de l'eau à analyser selon la méthode de M. Boot [1]), ou de toute autre façon qui permette de la faire traverser par l'eau pendant un temps suffisant.

Alors on ferme les deux robinets, on enlève l'eau du tube gradué et l'on remplit celui-ci jusqu'à la marque d'une solution, contenant par c. c. 120 m.gr. de chlorure de manganèse et 85 m.gr. d'iodure de potasse. On ouvre d'abord le robinet supérieur et puis le robinet inférieur, jusqu'à ce que la solution manganeuse soit presque entièrement entrée dans la pipette. Alors on rince le tube gradué, on agite la pipette et on ajoute de la même manière d'abord un c. c. d'une solution de 10 grammes de sel de Seignette en 12 c.c. d'eau, et ensuite la même quantité d'une lessive de soude, contenant 0.100 gr. par c c. Après l'agitation on laisse la liqueur en repos pendant dix minutes, alors on ajoute un c. c. d'acide chlorhydrique à 25 p. 100, et l'on verse le liquide coloré en jaune par l'iode libre dans un matras d'Erlenmeyer, où l'on dose l'iode avec une solution de thiosulfate, en se servant d'amidon pour observer la fin de la réaction.

Pour examiner la précision de la méthode j'ai opéré avec deux pipettes, donc l'une N°. I contenait 222 et l'autre N°. II 225 c. c. Comme en opérant on perd quatre fois un c. c., il faut diminuer ces quantités de quatre c. c., et on dose alors dans la pipette N°. I l'oxygène de 218, et dans la pipette N°. II l'oxygène de 222 c. c. d'eau.

La solution de thiosulfate était 0.199 normale; chaque c. c. indiquait alors dans la pipette N°. I $\frac{0.0199 \times 8}{1.43} \times \frac{1000}{218} = 0.51$ c. c., et dans la pipette N°. II $\frac{0,0199 \times 8}{1.43} \times \frac{1000}{222} = 0.50$ c.c. d'oxygène dans un litre de l'eau analysée.

---

[1]) Ce Recueil XIII, 88.

Les résultats obtenus avec de l'eau pure saturée d'air sont réunis dans le tableau suivant, et comparés à la teneur en oxygène d'après la table de M.M. Roscoe et Lunt.

L'eau fut saturée par un courant d'air qui la traversait, aspiré par un appareil spécial, la pression atmosphérique étant à peu près de 765 m.M. Le signe o, — ou + dans la troisième colonne indique, si la température était stationnaire pendant la saturation, si elle s'abaissait ou bien si elle s'élevait.

Température de l'eau pendant le dosage en degrés C.	Durée de la saturation.	Marche de la température pendant la saturation.	Durée de l'action de la solution alcaline manganeuse dans		Nombre des c.c. de thiosulfate, employés dans		Teneur en O en c. c. dans le litre trouvée dans		Teneur en O d'après la table de M.M. Roscoe et Lunt.
			I	II	I	II	I	II	
11.6	2 heures.	0	8 min.	14 min.	14.40	14.75	7.34	7.38	7.50
14.6	50 min.	—	10 min.	13 min.	13.37	13.75	6.82	6.88	7.02
17	20 min.	—	10 min.	12 min.	12.80	12.95	6.53	6.48	6.68
19.2	4 heures.	+	10 min.	12 min.	12.42	12.55	6.33	6.28	6.38
22	1 heure.	+	14 min.	16 min.	11.82	12.10	6.03	6.05	6.04

La concordance réciproque et avec la table de M.M. Roscoe et Lunt est très satisfaisante. Il paraît cependant avantageux de laisser la température s'élever lentement durant la saturation de l'eau.

Comme la quantité d'iode séparée à la fin de la réaction est directement équivalente à la quantité d'oxygène dissoute, la solution de thiosulfate est la seule dont il faille connaître

le titre d'une façon absolue. Quant aux quatre réactifs employés en outre, il suffit qu'ils possèdent environ les concentrations indiquées. De même il n'est pas de rigueur que le tube gradué au bout supérieur de la pipette contienne justement un centimètre cube; son seul but est de mesurer des quantités égales des divers réactifs. L'appareil est devenu de la sorte d'une simplicité extrême; on n'a qu'à avoir, pour effectuer un dosage d'oxygène — outre la solution de thiosulfate, la burette et la pipette — que quatre petits flacons de réactifs; comme on n'en emploie qu'un seul centimètre cube pour chaque dosage, des flacons de 30 ou 50 c. c. suffisent pour toute une série d'analyses. Je crois que c'est tout ce qu'on peut exiger pour un appareil destiné à des études hygiéniques appliquées.

Dérivés ammoniacaux de la mannose, de la sorbose et de la galactose,

PAR *M.M.* C. A. LOBRY DE BRUYN ET F. H. VAN LEENT [1]).

VII. *Mannose* [2]).

La solution d'un sirop sec de mannose blanche et pure dans l'ammoniaque méthylalcoolique, filtrée et abandonnée à elle-même pendant plusieurs semaines, ne donne pas lieu à la formation spontanée d'un dépôt cristallin. En ajoutant un peu d'éther sec une masse amorphe se sépare et devient peu à peu cristalline. En plaçant la solution méthylalcoolique dans un exsiccateur, tout en ajoutant un cristal, le dérivé ammoniacal de la mannose se sépare; lavé à la trompe à l'alcool méthylique on l'obtient sous forme d'une poudre cristalline, blanche; il fond à $\pm$ 158° en se décomposant et en se colorant en brun.

L'analyse a prouvé que la composition du dérivé ammoniacal de la mannose, obtenu de la façon décrite, diffère de celle des dérivés des autres sucres. Deux molécules de la mannose se sont combinées avec une molécule d'ammoniaque sous perte d'une molécule d'eau.

0.8242 gr., analysés d'après KJELDAHL, correspondaient à 23.9 c. c. m. d'acide à $^1/_{10}$ n. = 4.05 p. 100 d'Az.

0.4082 gr., bouillis pendant $^1/_2$ h. avec 40 c. c. m. d'acide à $^1/_{10}$ n., en ont neutralisé 11.8 c. c. m. = 4.05 p. 100 d'Az.

Calculé pour $C_{12}H_{23}O_{10}Az$: 4.1 p. 100 d'Az.

---

[1]) Suite au mémoire ce Rec. 14, 134 et suiv.

[2]) l. c. p. 149.

L'angle de rotation de 1.5 gr., dissous dans un ballon de 25 c. c. m., et examinés dans le tube de 200 m. m., est = — 3°.24; donc $[\alpha]_D$ = — 28°.3.

1 gr., bouilli avec 40 c. c. m d'acide à $^1/_{10}$ n., neutralisé avec 1.2 c. c. m. d'alcali n., et porté à 50 c. c. m., a donné dans le tube de 500 m. m.: $\alpha = + 1°.26'$, donc $[\alpha]_D$ = + 14°.3, c'est à dire la valeur de la mannose qui s'est formée de nouveau.

VIII. *Sorbose.*

Nous devons une petite quantité de sorbose cristallisée à l'obligeance de M. Scheibler de Berlin. Ce sucre ne se dissout que difficilement dans l'ammoniaque méthylalcoolique; 2 gr. en demandent environ 200 c. c. m. La formation spontanée d'un dépôt cristallin n'a pas lieu. L'addition d'un peu d'éther sec à la solution qui avait été abandonnée à elle-même pendant quelques semaines fait naître de petits globules cristallins. Lavée à l'alcool méthylique et placée dans un exsiccateur contenant une atmosphère d'ammoniaque, la sorbosamine est obtenue à l'état sec. Cependant la substance est tellement instable, qu'elle perd continuellement un peu d'ammoniaque, de sorte que nous devons considérer le résultat de l'analyse comme trop bas, et que nous croyons que la formule est la même que celle de la plupart des osamines.

0.526 gr., analysés d'après Kjeldahl, ont neutralisé 24.7 c. c. m. d'acide à $^1/_{10}$ n. = 6.6 p. 100 d'Az.

Calculé pour $C_6H_{13}AzO_4$: 7.8 p. 100 d'Az.

La quantité que nous avions à notre disposition était trop petite pour une étude plus complète.

Dans le mémoire cité [1]) nous avons communiqué que la galactosamine, bouillie avec de l'alcool méthylique absolu. perd une partie de son ammoniaque, tandis que la solution additionnée d'éther sec fait naître un dépôt cristallin. Nous avons constaté depuis que l'osamine perd la moitié de son ammoniaque, et que la substance cristalline qui est très hygroscopique possède la même composition que le dérivé ammoniacal de la mannose. Deux molécules de galactos amine ont perdu par conséquent une molécule d'ammoniaque.

1 gr. de l'osamine a été chauffé avec 25 c. c. m. d'alcool méthylique absolu dans un ballon, muni d'un réfrigérant à air et d'un tube Péligot, contenant 10 c. c. m. d'acide sulfurique normal. La substance se dissout peu à peu; quand tout s'est dissous on distille un peu de l'alcool dans le tube Péligot. Le contenu de ce tube demande 74.4 c. c. m. d'alcali à $^1/_{10}$ n., donc 25.6 c. c. m. ont été neutralisés, nombre qui correspond à 3.6 p. 100 d'Az.

L'analyse du produit cristallin, obtenu par précipitation lente avec de l'éther sec, a donné les résultats suivants:

0.2744 gr. ont donné 0.4214 gr. de CO_2 et 0.1786 gr. de H_2O.
0.4496 gr., analysés d'après Kjeldahl, ont neutralisé 13.1 c. c. m. d'acide à $^1/_{10}$ n.

	Trouvé:	Calculé pour $C_{12}H_{23}O_{10}Az$:
C	41.9	42.2
H	7.2	6.8
Az	4.1	4.1

Une solution, obtenue en faisant bouillir $2^1/_2$ gr. de galactosamine avec 50 c. c. m. d'alcool méthylique absolu pendant $3^1/_2$ h., examinée dans le tube de 300 m. m., a donné $\alpha = +3° 14'$, donc $[\alpha]_D =$ environ $+22°$.

Nous n'avons pas réussi jusqu'ici à obtenir des sels; il paraît que les acides décomposent la substance en sucre et en ammoniaque, comme dans le cas des osamines.

Amsterdam, Mars 1896.

Laboratoire de la Marine.

---

[1]) Rec. 14, p. 144.

Contributions à la connaissance des corps aromatiques nitrés.

X. *Substitution directe des groupes nitro par le chlore(brome) par l'action de l'acide chlor(brom)hydrique,*

PAR *M.M.* C. A. LOBRY DE BRUYN ET F. H. VAN LEENT.

Dans un mémoire précédent [1]) nous avons démontré que le trinitrobenzène symétrique donne un produit d'addition avec le méthylate de potassium. qui se comporte comme un phénolate nitré; nous avons posé l'hypothèse qu'il s'agissait ici d'une forme tautomère du trinitrobenzène, contenant un ou plusieurs groupes O H ou A z O H, et qui se forme sous l'influence des bases. Pour élucider cette question nous avons tâché d'obtenir un dérivé benzoylé, soit en partant du méthylate nommé, soit en partant du trinitrobenzène tel quel; nous avons chauffé ces corps avec le chlorure de benzoyle, la méthode de SCHOTTEN-BAUMANN n'étant pas applicable à cause de leur insolubilité. Cependant les résultats de nos expériences ont été négatifs, ce qui du reste n'était pas très surprenant, parce qu'on devait opérer dans un milieu acide [2]).

---

[1]) Ce Rec. **14**, 150.

[2]) Il est bien évident, qu'on peut également admettre la présence d'une forme tautomère des corps polynitrés dans le nombre considérable de combinaisons de ces corps avec des bases organiques.

J'ai trouvé que le trinitrobenzène dans un milieu alcalique, c'est à dire dissous dans de la pyridine d'après la méthode de M. DENINGER (Ber. 28, 1322), réagit avec le chlorure de benzoyle. Le corps cristallin qu'on obtient fait l'objet d'une étude ultérieure. L. D. B.

Les produits de ces réactions qui se sont passées en partie à des températures assez élevées contenaient pourtant du chlore en quantité assez notable. Comme la molécule du trinitrobenzène avait subi en partie une décomposition presque totale, de sorte que l'eau formée avait fait naître de l'acide benzoïque et de l'acide chlorhydrique, l'idée nous est venue que ce dernier acide avait réagi avec le trinitrobenzène. Ceci nous a conduit à étudier de plus près l'action de cet acide sur les corps nitrés, d'autant plus, que l'un de nous a démontré, il y a quelques années [1]), que les halogènes eux-mêmes peuvent réagir avec les trois dinitrobenzènes dans le sens d'une substitution directe d'un ou de deux groupes nitro. Le résultat de cette étude a confirmé notre supposition; l'acide chlorhydrique, en réagissant à une température de 200° à 300°, engendre la substitution directe des groupes nitro par du chlore avec formation d'acide nitreux; comme ce dernier acide décompose l'acide chlorhydrique en excès avec formation de chlore libre, la formation de dérivés surchlorés, constatée presque toujours, s'explique facilement.

Nous avons dû opérer en tubes clos, en prenant 1 à 2 gr. de la substance nitrée avec 2 à 3 c. c. m. d'acide chlorhydrique aqueux, saturé à la température ordinaire. Le fait, que la plupart des tubes n'ont pas pu résister à l'action combinée de la pression des gaz formés et de l'attaque du verre par l'acide pendant un temps de 2 à 6 heures, nous a fait renoncer à la poursuite de ces recherches [2]). La quantité de gaz formés est souvent considérable; ils contiennent toujours de l'oxyde d'azote.

---

[1]) Ce Rec. 13, 135.

[2]) Le verre des tubes des jauges à étalon résiste mieux à l'action corrodante des acides à haute température que le verre des tubes ordinaires.

Comme les dérivés chlorés sont beaucoup plus volatils avec les vapeurs d'eau que les substances nitrées correspondantes, nous avons distillé les produits de la réaction dans un courant de vapeur.

Le trinitrobenzène symétrique a dû être chauffé jusqu'à environ ± 260° pendant 2 à 3 heures. Le produit qui passe avec la vapeur d'eau se solidifie dans le réfrigérant. Recristallisé dans l'alcool il fond à 29°, son point d'ébullition est de ± 216°. Le trichlorobenzène symétrique fond à 63.5° et bout à 208°.5. Ces différences s'expliquent par la présence d'une quantité notable de tétrachlorobenzène, accusée par le résultat de l'analyse.

0.2676 gr. ont donné 0.6790 gr. $AgCl$ = 62.3 p. 100 Cl.
Calculé pour $C_6H_3Cl_3$: 58.7 p. 100 Cl.

L'orthodinitrobenzène a été chauffé à 250°—270° pendant $1^1/_2$ h. Le produit qui distille avec les vapeurs d'eau est liquide et bout à 179°. Le point d'ébullition de l'orthodichlorobenzène est de 179°.

0.2482 gr. ont donné 0.5018 gr. $AgCl$ = 50.0 p. 100.
Calculé pour $C_6H_4Cl_2$ 48.2 p. 100.

Le métadinitrobenzène dans les mêmes circonstances que son isomère donne un produit bouillant à ± 181°, tandis que le métadichlorobenzène bout à 172°. Cette différence s'explique par la présence de quantités très notables de trichlorobenzène.

0.2252 gr. ont donné 0.4886 gr. $AgCl$ = 53.6 p. 100 Cl.
Calculé pour $C_6H_4Cl_2$: 48.2 p. 100, pour $C_6H_3Cl_3$: 58.7 Cl.

Le paradinitrobenzène chauffé à 220° donne un produit qui contient encore un peu de substance non transformée, son point de fusion étant 49° au lieu de 53°. Il contient 46.2 p. 100 de chlore (0.3140 gr. ont donné 0.5870 gr. $AgCl$) au lieu de 48.2 p. 100. Le parachloronitrobenzène chauffé cependant à ± 270° avec de l'acide chlorhydrique donne le paradichlorobenzène pur, fondant à 53°.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Le δ-tétranitronaphtalène 1. 2. 5. 8., dont nous devons un échantillon à l'obligeance de M. W. Will [1]), chauffé à 230° à 240° pendant 3 à 4 h., se transforme totalement en un tétrachloronaphtalène, fondant à 175°; ce sera probablement le dérivé correspondant 1. 2. 5. 8., il peut être identique au γ- ou ε-tétrachloronaphtalène fondant resp. à 176° et à 180°.

0.2510 gr. ont donné 0.5406 gr. $AgCl$ = 53.3 p. 100 Cl.
Calculé pour $C_{10}H_4Cl_4$: 53.4 p. 100.

Le γ-tétranitronaphtalène, chauffé pendant $1^1/_2$ h. à environ 240°, donne un produit fondant à 131°, qui en majeure partie est du pentachloronaphtalène. 0,2546 gr. ont donné 0,5912 gr. $AgCl$ = 57.4 p. 100 Cl. Calculé pour $C_{10}H_3Cl_5$: 59.05 p. 100. Recristallisé dans l'alcool il donne des feuilles transparentes qui après un jour se transforment spontanément en une poudre jaune.

L'acide trinitrobenzoïque 1. 2. 4. 6., chauffé à $\pm$ 200°, perd tout son acide carbonique et se comporte par conséquent comme le trinitrobenzène symétrique.

Le mononitrobenzène, chauffé avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à 220° à 230°, ne donne pas lieu à la formation d'un produit contenant du chlore. Les nitrophénols, chauffés jusqu'à $\pm$ 220°, restent inattaqués; chauffés 15° à 20° plus haut ils se noircissent tout en se décomposant en produits mal définis, charbonneux, insolubles. Les trinitrotoluène et -xylène ordinaires se comportent de la même façon.

Nous avons fait une seule expérience avec l'acide bromhydrique et l'orthodinitrobenzène; deux tubes contenant chacun 2 gr. du corps nitré et 4 c. c. m. d'acide bromhydrique conc. ont été chauffés pendant 5 à 6 h. à 250°—260°. Il s'était formé une huile jaune qui pouvait être distillée avec les vapeurs d'eau. Son point d'ébullition

---

[1]) Ber. 28, 367.

(non corr.) était de 221°, celui de l'orthodibromobenzène étant de 225°. L'analyse a donné le résultat suivant:

0.1622 gr. ont donné 0.2602 gr. $AgBr$. = 68.2 p. 100 Br.
Calculé pour $C_6H_4Br_2$: 67.8. p. 100.

Il est évident que la transformation directe de corps nitrés en substances chlorées ou bromées peut servir en quelques cas à préparer des dérivés inconnus, on bien être employée à fixer la constitution de ces corps nitrés.

Amsterdam, Mars 1896.

Laboratoire de la Marine.

Contributions à la connaissance des corps aromatiques nitrés.

XI. *Action de la potasse méthylalcoolique sur l'acide trinitrobenzoïque* [C O O H 1, $(AzO_2)^3$ 2. 4. 6.],

PAR *M.* F. H. VAN LEENT.

A la suite de la recherche sur l'action de la potasse caustique sur le trinitrobenzène en solution méthylalcoolique, faite en commun avec M. LOBRY DE BRUYN [1]), j'ai étudié la conduite de l'acide trinitrobenzoïque dans de pareilles circonstances. En ajoutant à une solution de l'acide trinitrobenzoïque dans l'alcool méthylique une quantité de potasse caustique concentrée, suffisante pour saturer l'acide, il se forme, quand la solution est assez concentrée, un précipité incolore du sel potassique du susdit acide. En employant la quantité double d'hydrate de potassium on obtient un précipité rouge, dont la composition n'est cependant pas constante; il contient des quantités plus ou moins grandes du sel incolore de l'acide trinitrobenzoïque. Ce produit rouge peut être obtenu à l'état cristallin en ajoutant à une solution méthylalcoolique diluée et bouillante de l'acide trinitrobenzoïque de la potasse caustique dans la proportion d'une molécule d'acide sur deux molécules de l'alcali. Le liquide, contenant environ 1.5 gr. d'acide sur 200 c. c. m. d'alcool, se colore en rouge intense et dépose au refroidissement des cristaux brun-rouge avec un vif éclat métallique aurâtre. Les cristaux sont

---

[1]) Ce Rec. 14, 150.

très peu solubles dans l'alcool méthylique froid; dans l'eau ils se dissolvent facilement avec une coloration rouge. Cependant la potasse caustique agit en solution aqueuse sur les groupes nitro, puisqu'on trouve immédiatement une réaction de nitrite de potasse.

L'analyse démontre que l'on a affaire ici à un composé semblable à celui qui s'obtient du trinitrobenzène. Le sel rouge ne contient cependant pas d'eau de cristallisation comme celui-ci, mais une molécule d'alcool méthylique.

0.6030 gr. ont donné 0.2558 gr. K_2SO_4 = 19.05 p. 100 K.
0.4950 „ „ „ 0.2092 „ „ „ = 19.— „ „
0.3078 „ donnèrent 29.6 c. c. d'azote à 23° et 758 m. m. = 10.8 p. 100 Az.
0.2508 „ „ 0.2274 gr. CO_2 = 24.7 p. 100 C.,
et 0.0524 „ H_2O = 2.3 „ H.

L'alcool méthylique fut dosé en distillant 3.350 gr. du sel avec 20 c. c. d'acide sulfurique normal. Les huit premiers c. c. m. du distillat avaient un poids spécifique de 0.9920, correspondant à 4 p. 100 en poids d'alcool méthylique, donc ± 0.32 gr.

Calculé pour: $(C_6H_2(NO_2)_3COOK.CH_3OK)_2CH_3OH$:		Trouvé:	
C	24.9	24.7	p. 100.
H	1.8	2.3	„
Az	10.3	10.8	„
K	19.07	19.05 et 19.—	„
CH_3OH	0.4 gr. de 3.50 gr.	± 0.32 gr.	

Puisque selon l'analyse le composé ne contient pas d'eau, j'ai essayé de le préparer en additionnant une solution de l'acide dans l'alcool méthylique absolu de la quantité calculée de méthylate de potassium. En refroidissant les mêmes cristaux se déposaient, et même en quantité plus abondante qu'en employant l'alcool à 96 p. 100. L'on voit par conséquent que la combinaison décrite diffère sur ce point de la combinaison analogue du trinitrobenzène symétrique, qui contient de l'eau et dont nous avons démontré, M. L. de B. et moi que, lors de sa formation, la présence d'eau est nécessaire [l. c. p. 152].

Le sel a un goût fortement amer. Chauffés sur une lame de platine les cristaux font explosion. Exposés aux rayons du soleil leur couleur rouge change en violet foncé; la transformation n'est cependant que superficielle.

J'ai tâché aussi de trouver la cause de la coloration rouge intense que donne l'acide trinitrobenzoïque avec une solution aqueuse de potasse caustique. 10 gr. de l'acide furent dissous dans 150 c. c. m. d'eau avec 8 gr. d'alcali, celui-ci étant donc en excès.

Immédiatement après l'addition la solution contient du nitrite de potasse, qui se manifeste aussi quand on acidifie après quelques jours de repos avec de l'acide chlorhydrique. Le liquide épuisé avec de l'éther abandonne, après dessication et distillation, une huile épaisse rouge brune, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais que je n'ai pas réussi à faire cristalliser. Cette huile est un acide assez fort qui donne des sels colorés en rouge. En la bouillant avec du carbonate de baryum et de l'eau il se dégage de l'acide carbonique, et on obtient une solution d'un sel barytique qui, par refroidissement, se dépose en une masse gélatineuse incristallisable. Le sel sec est explosif à l'échauffement. Il est probable qu'il s'agit ici d'un produit, analogue à celui que rencontra M. Shukoff [1]) lors de son étude sur l'action de la potasse sur l'acide dinitrobenzoïque symétrique, et qui a la composition d'un acide azoxygallique.

Amsterdam, Mars 1896.

Laboratoire de la Marine.

---

[1]) Ber. 28, 1800.

Action des alcalis sur les sucres, III.

Transformation des sucres sous l'influence de l'hydroxyde de plomb,

PAR *M.M.* C. A. LOBRY DE BRUYN ET W. ALBERDA VAN EKENSTEIN.

Dans un mémoire paru récemment [1]) M. H. SVOBODA a donné les résultats d'une étude sur l'action de l'acétate de plomb basique sur les solutions de quelques sucres. Son contenu nous amène à publier les résultats provisoires d'une étude sur la transformation spontanée que subissent les sucres sous l'influence de l'oxyde de plomb hydraté, étude qui a été commencée il y a plusieurs mois, et qui est la conséquence logique de nos études sur l'action des substances alcaliques sur les sucres.

La conclusion à laquelle nous ont conduit nos expériences non encore achevées diffère de celle où aboutit M. S. Ce chimiste a observé le changement parfois notable du pouvoir rotatoire que subissent plusieurs sucres purs [glucose, lévulose (fructose), lactose, maltose et galactose] sous l'influence de l'acétate basique de plomb; il conclut de ses expériences que cette substance, en raison de ses propriétés fortement alcaliques, peut détruire les sucres. Il paraît par conséquent que M. S. n'a pas appliqué, à sa propre étude, les résultats de nos expériences

---

[1]) Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenz. Ind. 1896, 107—135.

sur l'action des alcalis, publiés il y a six à sept mois [1]). Nous avons démontré que cette action n'est pas une destruction, mais en premier lieu une transformation intramoléculaire; même la formation de substances non-sucrées, des acides sachariniques isomères aux sucres, peut être expliquée par une transposition intramoléculaire des atomes [2]); une destruction proprement dite (formation d'acide lactique, etc.) demande une action prolongée d'alcalis forts. De plus il nous paraît logique de faire précéder une étude de l'hydroxyde de plomb à celle de son acétate basique.

Nous avions commencé cette étude dans le but de tâcher de trouver une méthode qui conduirait plus facilement à isoler les sucres formés lors de la transformation intramoléculaire, car les acides qui avaient pris naissance simultanément pourraient être séparés totalement par un traitement à l'alcool sous forme de sels de plomb. Les produits transformés sous l'influence de la potasse, de la soude ou de la chaux contenaient encore ces acides, leur séparation étant impraticable ou très difficile. Aussi, après avoir constaté facilement que l'hydrate d'oxyde de plomb [3]), en contact avec de la glucose, engendre la formation de la mannose, nous croyions pouvoir remplacer la chaux ou l'alcali par cet hydroxyde. Cependant la poursuite de cette observation nous a bientôt appris, que l'action de l'hydrate d'oxyde de plomb n'est pas du tout identique à celle des alcalis et de la chaux. Car bien que la glucose, comme nous venons de le remarquer, donne de la mannose, nous avons constaté également que la fructose ne prend pas naissance et que, conformément à ce fait, ce dernier sucre, quoique transformé, ne fait pas naître la glucose et la mannose comme sous l'influence des alcalis [4]). La différence entre ces agents trans-

---

[1]) Ce Rec. 14, 156 et 203.

[2]) Nous reviendrons plus tard sur la transformation des sucres en acides.

[3]) Nous allons essayer encore d'autres hydroxydes métalliques.

[4]) Il est possible que de très petites quantités de ces sucres soient présentes.

	$[\alpha]_D$ après la transformation.		détruit per H Cl.		$[\alpha]_D$ du résidu.	
	KOH	$Pb(OH)_2$	KOH	$Pb(OH)_2$	KOH	$Pb(OH)_2$
glucose	env. 0° à 60° „ + 7°.2	env. + 35°.5 à 60° „ „	env. 48 p. 100.	env. 17 p. 100.	env. + 45°	env. + 43°
mannose	env. — 4° à 60° „ + 3°.6	„ + 2°.7 à 60° „ „	„ 46 „	„ 60 „	„ + 26°	„ + 11°
fructose	env. — 10°.3 à 60° „ + 3°.6	„ — 34°.8	„ 54 „	„ 92 „	„ + 40°	„ + 0°
galactose	env. + 28°.5	„ + 15°.—	„ 60 „	„ 45 „	„ + 38°.5	„ + 28°

formateurs ressort clairement en examinant la liste p. 94, qui contient les résultats de quelques expériences comparatives, faites avec plusieurs sucres. Le poids de la potasse employée était de 5 p. 100 de celui du sucre, celui de l'hydroxyde de plomb de 10 p. 100, donc à peu près des quantités équivalentes; la teneur de la solution en sucre était environ de 20 p. 100. Les solutions potassiques ont été chauffées à ± 70° pendant trois heures, celles avec l'oxyde de plomb hydraté à 100° pendant une heure. Après ce laps de temps le pouvoir réducteur de toutes les solutions (calculé pour de la glucose) était tombé à environ 85 p. 100; le pouvoir rotatoire des solutions refroidies fut déterminé aussi; pour quelques-unes d'entre elles il fut comparé avec celui à 60°. Puis une partie pesée des sirops (également pesés), obtenus par évaporation des solutions neutralisées, fut chauffée à 100° avec de l'acide chlorhydrique de 8 p. 100 pendant $1^1/_2$ heures, dans le but de détruire, d'après Dammüller, les cétoses présentes. Enfin le pouvoir réducteur et le pouvoir rotatoire furent déterminés de nouveau, de sorte qu'on pût évaluer à peu près la quantité de la cétose détruite par l'acide chlorhydrique.

Il va sans dire, que tous ces nombres n'ont qu'une valeur relative; il faudrait mettre e. a. également en ligne de compte que les aldose sont attaquées aussi un peu par l'acide chlorhydrique, et que la présence des acides formés exerce une influence, peu notable il est vrai, mais inconnue, sur le pouvoir rotatoire. Il est bien clair pourtant, que la glucose et la mannose, sous l'influence de l'hydroxyde de plomb, ne sont pas ou presque pas transformées en fructose; ceci ressort de la comparaison du pouvoir rotatoire à la température ordinaire avec celui à 60°; l'on sait que la rotation de la fructose s'abaisse considérablement avec l'élévation de la température. D'autre part l'on voit que la fructose, quoique transformée, n'a pas fait naître de glucose, comme sous l'influence de la potasse.

Comment faut-il expliquer ces différences? Lors de notre

recherche sur la transformation réciproque des unes dans les autres de glucose, de fructose et de mannose, nous avions supposé déjà qu'un quatrième corps réducteur et non-acide avait pris naissance. Or il est possible que cette substance (peut-être une cétose), tout en ne se formant qu'en quantité peu notable sous l'influence des alcalis ordinaires et de la chaux, soit un produit principal lors de l'action de l'hydroxyde de plomb. Il serait prématuré de donner des hypothèses sur la nature de cette substance; nous espérons pouvoir éclaircir ce point. Seulement nous voulons remarquer, qu'une différence analogue entre l'action des alcalis et celle de l'hydroxyde de plomb existe par rapport à d'autres sucres.

Nous voulons remarquer encore que le sucre de lait et la maltose sont transformés également sous l'influence des alcalis et de l'hydroxyde de plomb; le premier donne e. a. de la galactose, isolée à l'état cristallisé, et le second de la glucose. Il ressort de ces observations que ces sucres réducteurs, contrairement au sucre de canne, sous l'influence des alcalis, subissent une décomposition comparable à l'inversion ordinaire.

Nous continuons ces recherches.

APPENDICE. — L'acétate de plomb seul exerce une influence souvent très grande sur le pouvoir rotatoire de quelques sucres. Ceci ressort de la liste suivante, surtout pour les deux derniers sucres.

	glucose	fructose	galactose
Solution du sucre avec un excès d'acétate basique après 10 min. à froid . .	+ 44°	— 14°	+ 24°
Même solution acidulée par de l'acide acétique	+ 49°	— 85°	+ 46°
Solution chauffée avec de l'acétate basique pendant 10 min. à 100° . . .	+ 11°	+ 4°	+ 4°
Même solution acidulée	+ 11°	+ 2°	+ 4°

La solution de glucose qui, après 24 heures, contient déjà de la mannose, abandonnée à elle-même pendant 2 jours à la température ordinaire, subit une transformation à peu près égale à celle qui se manifeste à 100° après 10 min.

Amsterdam, Mars 1896.

Sur quelques nouvelles hydrazones des sucres; les naphtylhydrazones et les phénylhydrazones alcylées (méthyl-, éthyl-, amyl-, allyl- et benzyl-) I,

PAR *M.M.* W. ALBERDA VAN EKENSTEIN ET C. A. LOBRY DE BRUYN.

L'on sait que le développement grandiose de la chimie des sucres, dû au travail de M. EMIL FISCHER, a été possible en grande partie par l'application, par ce savant, de la phénylhydrazine comme moyen de séparation et comme réactif. Il paraît, qu'on ait admis jusqu'ici que les homologues de la phénylhydrazine se comportent de la même façon que cette base même, de sorte que leur emploi ne présenterait aucun avantage. Cependant comme, lors de notre étude sur l'action des alcalis sur les hydrates de carbone, la nécessité de pouvoir disposer d'autres modes de séparation se fit sentir pour ainsi dire journellement, nous nous sommes résolus à étudier à ce point de vue quelques autres hydrazines [1]). Nous avons commencé par la naphtylhydrazine (dissym.) et l'α-méthylphénylhydrazine; ces bases ayant donné des résultats positifs, nous nous sommes préparé l'α éthyl-, l'α-amyl-, l'α-allyl- et l'α-benzylphénylhydrazine d'après la méthode de M.M. MICHAELIS et PHILLIPS [2]). M.

---

[1]) La parabromphénylhydrazine a été appliquée avec succès par M. WOHL et par M. FISCHER. Ber. 24, 4221 et 27, 2490.

[2]) Ann. d. Chem. 252, 270. MICHAELIS et CLAESSEN, Ber. 22, 2236.

van Leent a eu l'obligeance de nous prêter son secours, ce dont nous le remercions ici.

Lors de cette étude il s'agissait surtout d'établir le degré de solubilité des différentes hydrazones, soit dans l'eau ou dans l'alcool dilué, soit à froid ou à chaud. Les propriétés ultérieures de ces substances pourraient présenter un intérêt, en tant qu'elles peuvent servir à établir l'identité d'un certain sucre. Une étude plus détaillée de ces dérivés nous a paru inutile, de sorte que quelques-uns d'entre eux seulement ont été analysés. Nous avons pris les points de fusion et, au cas où la solubilité était assez notable, l'angle de rotation a été déterminé, soit en solution méthylalcoolique, soit dans l'acide acétique glacial. La liste complète contenant toutes nos observations sera publiée dans un prochain numéro. Les hydrazones ont été préparées de la façon ordinaire, en ajoutant la quantité équivalente de l'acétate de l'alkylhydrazine à la solution concentrée du sucre. Nous nous bornons à donner ici quelques-unes des applications que peuvent trouver les résultats obtenus. La méthylphénylhydrazine peut servir à séparer et à isoler la galactose; elle nous a rendu de grands services lors de notre étude sur les produits de transformation de la galactose sous l'influence des alcalis [1]). Pour séparer la glucose d'avec la fructose la benzyl- et la naphtylhydrazine sont préférables au benzhydrazide de M. Wolff. Les différences de solubilité de plusieurs de ces hydrazones, soit dans l'eau ou dans les alcools méthylique ou éthylique, soit à chaud ou à froid, sont quelquefois assez considérables pour permettre des séparations de différents sucres. D'autre part la rotation spécifique de quelques-unes d'entre elles est assez notable pour pouvoir servir de réactif. La mélibiose, préparée d'après M.M. Scheibler et Mittelmeier, donne une allylphénylhydrazone, insoluble dans l'eau. Décomposée au moyen

---

[1]) Cette étude sera publiée dans le prochain numéro.

de benzaldéhyde, on obtient un sucre cristallisé, qui probablement est la mélibiose pure.

Outre ce dernier sucre nous avons étudié, par rapport aux hydrazines mentionnées, la glucose, la galactose, la mannose, l'arabinose, la rhamnose, la xylose et la lactose; la fructose ne donne de dérivés cristallisés avec aucune des hydrazines.

Amsterdam, 7 Avril 1896.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

De l'action des hypobromites alcalins sur la succindiamide,

PAR *M.* W. VAN DAM [1]).

Par l'action d'une solution légèrement alcaline d'hypobromite de potassium sur la succindiamide, M. VAN LINGE

---

[1]) Le petit travail de M. VAN DAM a été envoyé à la Rédaction de ce Recueil en janvier 1896. Avant que la publication pût avoir lieu un mémoire de M.M. WEIDEL et ROITHNER a paru dans les Monatshefte für Chemie T. XVII, livraison de février, p. 172, traitant e. a. le même sujet. Cependant M. VAN DAM avait fait quelques observations qui ne se trouvent pas mentionnées dans le travail de M.M. WEIDEL et ROITHNER; je croyais utile pour cette raison de ne pas supprimer la publication de son travail. Il avait ajouté à son mémoire une seconde partie, dans laquelle il discutait la nature du composé auquel M. BLUMENFELD (Monatshefte fuer Chemie T. XVI, p. 693) donne le nom de cinchomeronazide, en lui attribuant la composition

$$C_5H_3Az<\begin{matrix}COAzH\\|\\COAzH\end{matrix}.$$

M. VAN DAM le considérait plutôt comme un uréide en se fondant e. a. sur les résultats de la décomposition de la phtaldiamide par de l'hypobromite de potassium en solution alcaline (ce Rec. T. X, p. 9).

M.M. WEIDEL et ROITHNER dans leur travail cité sentant les mêmes doutes se soulever (l. c. p. 189), et étant occupés d'investigations pour

réussit à obtenir une dibromodiamide microcristalline [1]).

Les tentatives de M. van Linge pour obtenir une diamine, dans ce cas $\begin{array}{l} CH_2AzH_2 \\ | \\ CH_2AzH_2 \end{array}$, par l'action d'alcalis dilués sur le dit composé, restèrent sans succès, l'ammoniaque étant le seul produit azoté volatil, résultant de l'action d'une solution diluée d'hydrate de potasse ou d'hydrate de baryte sur la dibromdiamide.

En chauffant la succindibromodiamide de 30°—40° avec une solution d'hydrate de baryte, il se forma en très petite quantité un composé non-volatil, contenant de l'azote et exempt de brome. L'analyse de ce composé n'étant pas faite, M. le prof. Hoogewerff me pria de continuer l'étude de la réaction mentionnée.

La préparation de la dibromodiamide, d'après la méthode suivie par M. van Linge, présente quelques difficultés, la formation du composé n'étant possible, à ce qu'il paraît, qu'entre des limites de température très rapprochées. En opérant strictement suivant la méthode de M. van Linge, le rendement obtenu était très variable; le maximum était de 62 p. 100 du chiffre théorique, qui cependant ne fut que rarement atteint.

J'ai travaillé de la manière suivante. Une quantité de 2 gr. de succinamide fut réduite en poudre très fine; puis la quantité calculée d'une solution d'hypobromite de potassium (2 mol. Br sur $2^1/_4$ mol. KOH) fut ajoutée, contenant 4 p. 100 de brome actif. La diamide dissoute (on avait pris un petit surplus d'amide pour éviter la présence de KOBr libre dans le liquide), la solution fut refroidie et agitée fortement pendant le refroidissement, de sorte

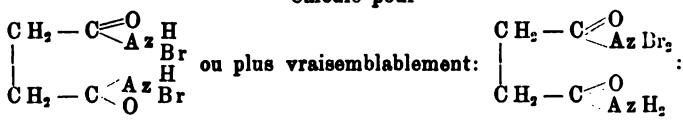
élucider cette question, il me paraît convenable de supprimer cette partie du travail de M. van Dam qui, par une maladie, se vit hors d'état de continuer pour le moment ses recherches. S. H.

[1]) Thèse pour le doctorat ès chimie à l'université de Bâle.

qu'une masse pâteuse fut obtenue. Celle-ci fut versée, en agitant fortement, dans de l'acide acétique à 10 p. 100 dont on avait pris un petit excès, et qui fut refroidi de même. La bromamide se déposa de suite; après une minute le composé fut filtré et lavé à l'eau glacée, jusqu'à disparition de l'odeur du brome. Le composé, séché sur de l'acide sulfurique et de l'hydrate de potassium, se montre assez stable, à condition que tout le brome libre (du brome se dégage dans presque tout les cas) fût éliminé. Quelquefois cependant le dégagement de celui-ci s'accroissait tout à coup, et l'expérience ne réussissait pas.

0.2249 gr. donnèrent (suivant Carius) 0.3070 gr. AgBr.

Calculé pour



58.4 p. 100.

trouvé

58.— p. 100.

L'action d'un alcali sur cette bromamide donna les résultats suivants: 5 gr. de la dibromdiamide, préparée suivant la dite méthode, sont dissous dans une solution d'hydrate de baryte (3 p. 100), refroidie à 0° (1 mol. de la bromamide sur 4 mol. d'hydrate de baryte). Cette solution est abandonnée à elle-même pendant 24 heures à la température ambiante, et puis chauffée pendant un quart d'heure de 30°—40°; pendant cet échauffement une quantité assez considérable de carbonate de baryum se dépose. L'hydrate de baryte est précipité par de l'acide sulfurique titré, puis on filtre. Le filtratum est evaporé en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique. De la solution très concentrée un composé incolore se dépose pendant le refroidissement, difficilement soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool (de 80 p. 100), plus soluble dans ces dissolvants à chaud, insoluble dans l'éther, dans l'alcool méthylique absolu, dans du carbonate de soude aqueux, mais se dissolvant rapidement

dans une lessive de potasse. Pour purifier le composé on le cristallise à différentes reprises dans l'alcool bouillant. Il était à présumer qu'on avait affaire à un dérivé de l'urée, analogue à la benzoylène-urée qui se forme par l'action d'une molécule de K O Br en solution alcaline sur la phtaldiamide [1]).

En opérant avec soin, j'ai obtenu de 5 gr. de la dibromdiamide de l'acide succinique 0.5 gr. du composé qui s'est montré identique à la β-lactyturée, obtenue par M.M. Lengfeld et Stieglitz de l'acide β-uréidopropionique. En chauffant cet acide, il perd une molécule de H_2O [2]) suivant l'équation

$$\begin{array}{l} CH_2 . AzH . CO . AzH_2 \\ | \\ CH_2 . COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 . AzH . CO \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2 . CO . AzH \end{array} + H_2O.$$

β-lactylurée.

0.108 gr. ont donné 23.9 c. c. d'Az à 17° et et 758 m. m.
0.1965 „ „ „ 0.3026 gr. CO_2 et 0.0969 gr. H_2O.

Calculé pour $C_4H_6O_2Az_2$:		trouvé
Az	24.6	24.8
C	42.1	42.—
H	5.3	5.5

J'ai préparé le sel d'argent de la manière suivante. J'ai dissous 0.4 gr. du composé dans une lessive de potasse (10 p. 100) titrée (la lactylurée en faible excès); j'ai ajouté ensuite une goutte d'acide nitrique dilué (pour être sûr d'une réaction non-alcaline), et puis la quantité calculée de nitrate d'argent en solution très concentrée. Après deux heures environ la cristallisation d'un composé blanc a commencé, très instable à la lumière. Les petits cristaux furent filtrés, lavés avec un peu d'eau froide (ils sont solubles dans l'eau), et pressés entre des feuilles de papier buvard.

Séchés sur de l'acide sulfurique 0.1948 gr. ont donné 0.0946 gr. d'argent:

calculé	trouvé
48.9	48.6.

---

[1]) Ce Recueil T. X, p. 9.
[2]) Amer. Chemic. Journ. T. XV, p. 516.

Les résultats de l'analyse s'accordent donc parfaitement avec ceux, qui ont été obtenus par MM. LENGFELD et STIEGLITZ; aussi le point de fusion de l'uréide, pour lequel j'ai trouvé 274° (M.M. LENGFELD et STIEGLITZ ont trouvé 272°), indique l'identité de la substance préparée avec celle des auteurs mentionnés.

La transformation de la dibromdiamide en β-lactylurée devra être expliquée de la manière suivante. Par l'action des alcalis sur cette substance le sel de potassium de la monobromamide est formée avec régénération d'hypobromite, suivant l'équation:

$$\begin{array}{l} CH_2-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow AzBr_2\end{smallmatrix} \\ | \\ CH_2-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow AzH_2\end{smallmatrix} \end{array} + 2KHO = \begin{array}{l} CH_2-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow AzBrK\end{smallmatrix} \\ | \\ CH_2-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow AzH_2\end{smallmatrix} \end{array} + H_2O + KOBr.$$

Ce sel se transforme en β-lactylurée d'une manière tout-à-fait analogue à celle dont la benzoylène-urée se forme du sel de potassium de la monobromdiamide de l'acide phtalique [1]).

On a donc les équations suivantes (en adoptant pour la succindiamide la formule symétrique, rendue très probable par les travaux de M.M. HOOGEWERFF et VAN DORP sur les imides et les isoimides):

$$\begin{array}{l} CH_2-CO.AzKBr \\ | \\ CH_2-CO.AzH_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2-AzK.CO\overset{\circ}{O}Br \\ | \\ CH_2-CO.AzH_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2-AzK.COBr \\ | \\ CH_2-CO.AzH_2 \end{array} + H_2O = KHO + \begin{array}{l} CH_2-AzH.COBr \\ | \\ CH_2-CO.AzH_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2-AzH.COBr \\ | \\ CH_2-CO.AzH_2 \end{array} = HBr + \begin{array}{l} CH_2-AzH-CO \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2-CO-AzH \end{array}.$$

On peut aussi préparer la β-lactylurée en traitant la succindiamide directement avec une solution d'hypobromite de potassium. J'ai employé (en me basant sur les expériences décrites) sur 1 mol. de la diamide 1 mol. de KOBr et

---

[1]) Ce Recueil T. X, p. 11.

4 mol. K O H. La séparation de la lactylurée du chlorure de potassium qui se forme en acidulant le liquide avec de l'acide chlorhydrique présente des difficultés. C'est pourquoi j'ai répété l'expérience en me servant de l'hypobromite de baryum et en chauffant à 60°; le baryum peut alors être éliminé par de l'acide sulfurique titré; on évapore ensuite le filtratum du sulfate de baryum en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique. La masse cristalline qui reste après l'évaporation contient aussi de l'acide succinique, par suite d'une saponification directe de la succindiamide employée. On enlève celui-ci par un traitement à froid avec de l'alcool absolu; le résidu, recristallisé dans l'alcool bouillant, est la β-lactylurée.

La formation du carbonate de baryum par l'action d'une solution d'hydrate de baryte sur la dibromdiamide, et par l'action d'une solution alcaline d'hypobromite de baryum sur la succindiamide, est due probablement à la formation d'un peu d'acide β-amidopropionique suivant les équations:

$$\begin{array}{l} CH_2C{<}^{O}_{AzH_2} \\ | \\ CH_2C{<}^{AzH_2}_{O} \end{array} + KOBr = H_2O + \begin{array}{l} CH_2C{<}^{O}_{AzK} \\ | \\ CH_2C{<}^{O}_{AzH_2} \end{array} Br$$

$$\begin{array}{l} CH_2C{<}^{O}_{AzK} \\ | \\ CH_2C{<}^{O}_{AzH_2} \end{array} Br + 3KOH = \underbrace{\begin{array}{l} CH_2.AzH_2 \\ | \\ CH_2.C{<}^{O}_{OK} \end{array}}_{\text{sel de potassium de l'acide } \beta\text{-amidopropionique}} + K_2CO_3 + KBr + AzH_3$$

On peut s'attendre à ce cours de la réaction, en considérant ce que M.M. Hoogewerff et van Dorp ont trouvé en faisant agir une solution alcaline d'hypobromite de potassium sur la succinimide et la phtalimide.

Delft, Janvier 1896.

Laboratoire de chimie de l'école polytechnique.

Quelques observations sur l'action des hypochlorites et des hypobromites alcalins sur les amides, à l'occasion d'un mémoire de M.M. Weidel et Roithner,

PAR *M.M.* S. HOOGEWERFF ET W. A. VAN DORP.

Dans un mémoire publié récemment, M.M WEIDEL et ROITHNER [1]) discutent entre autres la réaction entre les amides de quelques acides bibasiques et les hypobromites alcalins. Cette discussion est assez superficielle; il nous semble opportun de donner ici un résumé succinct des résultats trouvés par les divers observateurs qui se sont occupés de la réaction entre les amides et le brome en solution alcaline.

HOFFMANN a le premier étudié l'action du brome et des alcalis sur les amides d'acides monobasiques. Il obtint des amines, des nitriles et des urées. Il nous semble superflu de parler amplement ici de ces recherches classiques; elles sont assez connues. Rappelons seulement, que par l'action du brome sur les amides il se forme les bromamides:

$$R.CO.AzH_2 + Br_2 = HBr + R.CO.AzHBr.$$

En traitant ces bromamides par des alcalis, on obtient des amines. HOFFMANN donne l'explication suivante de la réaction. Il admet, que les bromamides perdent de l'acide bromhydrique et se transforment en éthers de l'acide iso-

---

[1]) Monatshefte fuer Chemie XVII, p. 172.

cyanique [1]), qui à leur tour se convertissent en amines sous l'action des alcalis.

$$R.CO.AzHBr = HBr + R.Az.CO$$
$$R.Az.CO + 2KOH = K_2CO_3 + R.AzH_2.$$

Il y a cependant un point cardinal, sur lequel Hofmann ne s'exprime pas, à savoir de quelle manière la bromamide, dans laquelle le groupe univalent R est lié à un atome de carbone, se transforme en isocyanate, dans lequel R est lié directement à l'azote.

Nous avons consacré une étude assez détaillée aux bromamides et à leur transformation en amines [2]). En premier lieu nous avons trouvé, qu'il vaut mieux en général, en préparant selon ce procédé les bromamides et les amines, de dissoudre les amides dans des hypobromites alcalins [3]), au lieu d'ajouter aux amides du brome et puis un alcali caustique. On évite de cette manière des réactions secondaires du brome. Nous démontrâmes, que dans ces circonstances les sels alcalins des bromamides se forment en premier lieu:

$$R.CO.AzH_2 + KOBr = H_2O + R.CO.AzKBr.$$

Ces sels sont des corps peu stables, le brome étant lié directement à l'azote. Pour expliquer leur transformation en amines nous avons émis l'hypothèse, que par migration intramoléculaire

$$\begin{array}{c} K-Az-Br \\ | \\ O=C-R \end{array} \quad \text{se transforme en} \quad \begin{array}{c} K-Az-R \\ | \\ O=C-Br \end{array}$$

qui à son tour se décompose en K Br et en isocyanate CO. Az R, etc. Cette transposition s'effectue surtout, à ce qui nous semble,

---

[1]) Il a pu démontrer la formation de l'isocyanate de méthyle CO. Az CH_3 en traitant l'acétbromamide avec du carbonate d'argent.

[2]) Ce Recueil V, p. 252; VI, p. 373; VIII, p. 173; IX, p. 33; X, p. 4.

[3]) On peut substituer aux hypobromites les hypochlorites. En employant par exemple une solution titrée d'hypochlorite de calcium ou de sodium, on peut préparer expéditivement et économiquement de l'acétamide la méthylamine. Le rendement est très satisfaisant.

par la tendance de l'azote à se combiner avec des groupements plus positifs que l'halogène [1]).

Si notre hypothèse est juste, la migration intramoléculaire mentionnée doit dépendre entre autres de la nature du groupe R. Quand R devient plus négatif, la transposition deviendra plus difficile. Par une étude comparative des bromamides de l'acide benzoïque et des acides mononitrobenzoïques, nous avons pu démontrer que ceci est vraiment le cas [2]). Les sels des bromamides des acides benzoïques nitrés sont plus stables que ceux de la benzbromamide [3]).

Des contributions très importantes à la connaissance de la réaction qui nous occupe ont été fournies par M.M. Lengfeld et Stieglitz [4]). Ils ont fait agir sur les bromamides une solution méthylalcoolique de méthylate de sodium. Dans ces circonstances l'acétbromamide par exemple se transforme en méthylamidoformiate de méthyle

$$CH_3 . AzH . COOCH_3.$$

Les réactions suivantes ont lieu.

I. $CH_3 . CO . AzHBr + CH_3 . NaO =$
$CH_3 . CO . AzBrNa + CH_3 . OH$

II. $$\begin{array}{c} Na-Az-Br \\ | \\ O=C-CH_3 \end{array} = \begin{array}{c} Na-Az-CH_3 \\ | \\ O=C-Br \end{array}$$

---

[1]) On peut aussi admettre, et dans certains cas il est même probable, que $\begin{array}{c} K-Az-R \\ | \\ O=C-Br \end{array}$ se transforme d'abord en $\begin{array}{c} H-Az-R \\ | \\ O=C-Br \end{array}$, puis en $\begin{array}{c} H-Az-R \\ | \\ O=C-OK \end{array}$ etc., sous l'influence de la potasse.

[2]) Ce Recueil VIII, p. 173.

[3]) Sur la différence en stabilité des bromamides, quand on introduit des groupes positifs ou négatifs dans le reste R qu'elles contiennent, M.M. Lengfeld et Stieglitz ont promis des recherches (Amer. Chem. Journ. XV, p. 517; XVI, p. 370. — Berl. Ber. 28, p. 575). D'après ce que nous savons, elles n'ont pas encore été publiées.

[4]) Amer. Chem. Journ. XV, p. 215 et 504; XVI, p. 370. On trouve des extraits de ces mémoires dans les Berliner Berichte et dans le Chemische Centralblatt.

$$\text{III. } CH_3 - AzNa - COBr + CH_3.OH = CH_3 - AzH.COBr + CH_3.ONa$$

$$\text{IV. } CH_3 - AzH - CO.Br + CH_3.ONa = NaBr + CH_3.AzH.COOCH_3 \text{ [1]}.$$

Nous avons étudié ensuite l'action des hypobromites et des hypochlorites alcalins sur les imides et les diamides de quelques acides bibasiques [2]). Avec la phtalimide par exemple les réactions suivantes ont lieu, qui sont tout-à-fait analogues à celles que Hofmann a observées pour les amides des acides monobasiques.

$$\text{I. } C_6H_4 < {CO \atop CO} > AzH + KOBr + KHO = C_6H_4 < {CO.AzKBr \atop COOK} + H_2O$$

$$\text{II. } C_6H_4 < {CO.AzKBr \atop COOK} = C_6H_4 < {AzK.COBr \atop COOK}$$

$$\text{III. } C_6H_4 < {AzK.COBr \atop COOK} + 2KHO = C_6H_4 < {AzH_2 \atop COOK} + KBr + K_2CO_3.$$

On obtient l'acide orthoamidobenzoïque (authranilique). En traitant la phtaldiamide avec l'hypobromite, les résultats sont un peu différents.

$$C_6H_4 < {CO.AzH_2 \atop CO.AzH_2} + KOBr = C_6H_4 < {CO.AzKBr \atop CO.AzH_2} + H_2O$$

$$\text{II. } \begin{array}{l} K - Az - Br \\ \quad\;\; | \\ O = C - C_6H_4.CO.AzH_2 \end{array} = \begin{array}{l} K - Az - C_6H_4.CO.AzH_2 \\ \quad\;\; | \\ O = C - Br \end{array}$$

---

[1]) On peut aussi admettre, que ces réactions se passent un peu différemment. Il se pourrait par exemple, qu'il y eût d'abord formation de l'isocyanate $CH_3.AzCO$ qui, avec une molécule d'alcool méthylique, donnerait l'éther obtenu par M.M. Lengfeld et Stieglitz. Quoiqu'il en soit, la transposition intramoléculaire posée doit toujours avoir lieu.

[2]) Ce Recueil IX, p. 33; X, p. 4.

$$\text{III.}\quad C_6H_4\begin{matrix}-AzK.COBr\\-CO.AzH_2\end{matrix}+H_2O=$$

$$C_6H_4\begin{matrix}-AzH.COBr\\-CO.AzH_2\end{matrix}+KHO$$

$$\text{IV.}\quad C_6H_4\begin{matrix}-AzH.COBr\\-CO.AzH_2\end{matrix}+KHO=$$

$$C_6H_4\begin{matrix}-AzH.CO\\ \quad\quad |\\-CO.AzH\end{matrix}+KBr+H_2O\ ^{1}).$$

Le corps formé est la benzoylène-urée de Griess, un dérivé de la quinazoline.

On ne réussit pas à faire subir aux deux groupes $CO.AzH_2$ dans la phtaldiamide la transposition intramoléculaire. [2]) En traitant une molécule de la diamide avec deux molécules d'hypobromite, on obtient une benzoylène-urée bromée.

Dans nos mémoires sur l'action des hypobromites (et des hypochlorites) sur quelques imides et diamides, nous avons employé de préférence pour ces corps les formules dissymétriques. Pour ce qui concerne la phtalimide et la phtaldiamide, c'étaient surtout les recherches de M. Wislicenus [3]) sur l'action de l'ammoniaque sur l'éther phtalylmalonique, qui rendaient ces formules probables. En outre

---

[1]) Ici, comme précédemment, il se peut très bien que les réactions s'accomplissent un peu différemment. Mais on a toujours la même migration que dans les autres cas dont traite ce mémoire.

[2]) Ainsi que l'a trouvé M. van Breukeleveen, la sébamide $C_8H_{16}<\begin{matrix}CO.AzH_2\\CO.AzH_2\end{matrix}$ se transforme au contraire en octométhylène-diamine $C_8H_{16}<\begin{matrix}AzH_2\\AzH_2\end{matrix}$ par l'action de l'hypobromite de sodium (ce Recueil XIII, p. 34). Probablement les amides des acides dicarboxylés, dans lesquels les groupes $COOH$ sont séparés par une chaîne de plus de deux atomes de carbone, se comporteront en général d'une manière analogue.

[3]) Ann. der Chemie 242, p. 40.

l'opinion était alors assez répandue, que la phtalimide se forme en traitant le chlorure de phtalyle par de l'ammoniaque [1]). Or, comme la formule de ce chlorure est probablement dissymétrique $C_6H_4 \begin{matrix} CCl_2 \\ \\ C=O \end{matrix} > O$, la formule de la phtalimide devait être dissymétrique aussi. Des recherches ultérieures nous ont montré [2]), que par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de phtalyle on n'obtient pas la phtalimide connue; donc, en attribuant au chlorure de phtalyle la formule dissymétrique, la phtalimide ne peut pas avoir la formule $C_6H_4 \begin{matrix} C=AzH \\ \\ C=O \end{matrix} > O$. Celle-ci sera au contraire $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > AzH$. Il devient alors probable, que la phtaldiamide devra être envisagée comme $C_6H_4 < \begin{matrix} CO.AzH_2 \\ CO.AzH_2 \end{matrix}$. Nous avons préparé plus tard les imides dissymétriques substituées de plusieurs acides dicarboxylés ortho [3]) (nous les nommons isoimides); ce sont des bases, tandis que les imides connues depuis longtemps (celles du moins qui possèdent le groupe AzH) ont des propriétés acides.

Le mémoire de M.M. Weidel et Roithner fait voir, que ces savants ne connaissent qu'en partie la littérature du sujet qu'ils traitent. Ils ignorent les publications de M.M. Lang-

---

[1]) Voir e. a. Graebe et Pictet. Berl. Ber. 17, p. 1173.

[2]) Ce Recueil XI, p. 84. On obtient l'acide orthocyanobenzoïque $C_6H_4 < \begin{matrix} CAz \\ COOH \end{matrix}$, se formant par transposition intramoléculaire de l'isoimide $C_6H_4 \begin{matrix} C=AzH \\ \\ C=O \end{matrix} > O$, formée d'abord.

[3]) Ce Recueil XII, p. 12; XIII, p. 93; XIV, p. 252.

FELD et STIEGLITZ. Ils n'ont de même que lu en partie ce que nous avons écrit sur les isoimides. Autrement ils auraient su que, dans les dernières années, nous sommes revenus de notre opinion, et que nous donnons maintenant aux imides et aux diamides des acides dicarboxylés les formules symétriques [1]). S'ils avaient été au courant de nos mémoires, ils n'auraient pas donné sans plus les équations [2]) que nous avons données d'abord pour expliquer la transformation de la phtaldiamide en benzoylène-urée, et dans lesquelles nous nous sommes servis de la formule dissymétrique de la phtaldiamide. Mais ce qu'on doit reprocher surtout à M.M. WEIDEL et ROITHNER, à ce qui nous semble, c'est qu'ils ne se soient pas rendu compte — après tout ce qui a été écrit à ce sujet, et qui leur était pourtant connu en partie — de la difficulté qui s'élève, quand on veut donner une explication de la réaction entre les amides et les hypobromites alcalins. En partant de la succindiamide ils ont préparé — conformément à ce que nous avions trouvé pour d'autres diamides — la β-lactylurée [3]); ils disent ensuite [4]):

„Diese Thatsache scheint fuer die Richtigkeit der HOFMANN'schen Ansicht ueber den Verlauf der Reaction einen Beweis zu liefern. Es wuerde also auch hier aus dem Succinamid gemaess der Gleichung:

$$C_2H_4 < \begin{matrix} CO.NH_2 \\ CO.NH_2 \end{matrix} + KOBr = H_2O + C_2H_4 < \begin{matrix} CO.NKBr \\ CO.NH_2 \end{matrix}$$

zunaechst das Kalizalz eines Bromprodukts entstehen. Der

---

[1]) Pour la succinphényldiamide nous avons même, à l'occasion d'une remarque de M. ERRERA, observé formellement (ce Recueil XI, p. 88), que la réaction avec les hypobromites devait être expliquée autrement que nous ne l'avions fait d'abord, et que la formule symétrique de cette diamide devait être employée.

[2]) Par des fautes d'impression dans les formules il est impossible de se rendre compte de notre interprétation d'après les communications de M.M. WEIDEL et ROITHNER.

[3]) Voir aussi la note précédente de M. VAN DAM.

[4]) Page 183 de leur mémoire.

jedenfalls ausserordentlich labile Complex $CO-NBrK$ wuerde durch Abspaltung von Bromkalium den Isocyansaeurerest bilden. In Folge der Naehe der Gruppe $CONH_2$ wuerde aber sofort in gewoehnlicher Weise die Bildung eines Harnstoffes (β-Lactylharnstoffes) erfolgen, wie dies die folgenden Formeln veranschaulichen moegen:

$$C_2H_4\begin{cases}N-CO\\CO-NH_2\end{cases} \rightarrow C_2H_4\begin{cases}NH-CO\\CO-NH\end{cases}.$$

Donc M.M. Weidel et Roithner le trouvent tout-à-fait naturel, que $C_2H_4<\begin{matrix}CO.AzKBr\\CO.AzH_2\end{matrix}$, en perdant du KBr, donne $C_2H_5<\begin{matrix}Az.CO\\CO.AzH_2\end{matrix}$. Nous ne croyons pas, que leur opinion sera généralement partagée.

Afin de compléter ce résumé nous tenons à faire encore les remarques suivantes. Déjà dans nos premiers mémoires sur l'action des hypobromites sur les amides [1]), nous avons fixé l'attention sur l'analogie complète de la transposition moléculaire des bromamides en solution alcaline avec celle que subissent les oximes, ainsi que leurs chlorures (réaction de Beckmann).

Voici par exemple la réaction [2]):

$$C_6H_5-\overset{\overset{Az-Cl}{\|}}{C}-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-\overset{\overset{Az-C_6H_5}{\|}}{C}-Cl$$

tout-à-fait analogue à celle-ci:

$$\begin{matrix}K-Az-Br\\ \;\;|\\ O=C-C_6H_5\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}K-Az-C_6H_5\\ \;\;|\\ O=C-Br\end{matrix}.$$

---

[1]) Voir ce Recueil VI p. 376 (1887); VIII, p. 175 (1889).

[2]) Berl. Ber. 19, p. 988.

Nous avons ensuite fait mention de l'emploi qu'on pourrait faire de ces réactions, pour déterminer les formules d'oximes stéréoisomères [1]). Un peu plus tard M. HANTSCH [2]) s'en est servi pour déterminer la constitution de nombre d'oximes isomères; hâtons-nous d'ajouter, qu'il s'est empressé de reconnaître [3]), que nous avions signalé avant lui la possibilité d'employer pour ce but les réactions nommées.

Delft/Amsterdam, Juin 1896.

---

[1]) Ce Recueil IX, p. 236 (1890). Nous avons parlé alors plus spécialement des benzaldoximes; la plupart des acétoximes stéréoisomères ont été préparées plus tard.

[2]) Berl. Ber. 24, p. 13 (1891).

[3]) Berl. Ber. 24, p. 4018 (1891).

Notices sur le dosage gravimétrique des sucres, et de la maltose en particulier, au moyen de la liqueur de Féhling,

PAR M. H. ELION.

On sait que le dosage gravimétrique des sucres, au moyen de la liqueur de FÉHLING et d'un filtre d'amiante, renferme des sources d'erreur qui nuisent souvent d'une manière sensible à l'accuratesse des résultats.

Dans les recherches techniques, où le sucre se présente souvent dans un état impur, il arrive que le protoxyde de cuivre contient des impuretés, de sorte que le cuivre obtenu par la réduction est souillé de matières étrangères. Dans ce cas il est utile d'oxyder le protoxyde de cuivre dans un courant d'air, avant de procéder à la réduction dans un courant d'hydrogène [1]). Comme l'oxydation du protoxyde de cuivre ne prend que quelques instants, et a l'avantage de fournir le cuivre à l'état métallique très pur, il est préférable d'appliquer toujours cette opération. D'ailleurs même avec les sucres purs le protoxyde de cuivre n'est pas absolument pur, ce qui se trahit par l'odeur et par la réaction alcaline de l'eau qui est formée à la réduction.

On a prescrit de traiter l'amiante par de l'alcali et de l'acide nitrique avant de s'en servir, pour diminuer les pertes en poids des filtres. D'après les résultats, réunis dans

---

[1]) H. ELION. Zeitschrift für angewandte Chemie 1890, p. 325.

le tableau suivant, cette opération n'a pas eu d'effets utiles. Le tableau fait voir la perte en poids de quelques tubes, fraîchement remplis, dans les premières analyses où la perte est généralement le plus prononcée. L'espèce d'amiante A donna les pertes ordinaires, tandis que l'espèce B, malgré un traitement préalable avec de l'alcali et de l'acide nitrique, donna des pertes plus grandes, même après avoir servi plusieurs fois. Cette espèce, quoique composée de jolies fibres longues et isolées, est moins propre à l'analyse, de sorte que dans les recherches suivantes je me suis servi exclusivement de l'espèce A.

Espèce d'amiante.	Numéros.	Pertes de poids en mgr.
A. Traité par de l'eau.	1	1.8 2.4 0.6 1.4 0.4
A. Traité par de l'alcali et de l'acide nitrique.	2	3.0 2.2 — — —
A. „ „ „ „ „	3	3.0 — — — —
B. Traité par de l'eau.	4	2.8 — — — —
B. Traité par de l'alcali et de l'acide nitrique.	5	4.6 3.2 4.8 5.6 —
B. „ „ „ „ „	6	4.2 4.2 — — —
B. „ „ „ „	7	3.2 — — — —

Généralement on prend le poids du tube avant la filtration du protoxyde de cuivre, en négligeant la perte causée par la liqueur alcaline. Cette perte ne doit pas être trop grande; néanmoins on observe de temps en temps des pertes plus notables, de sorte qu'on doute de la sûreté de l'analyse. La perte totale est due à l'action de l'alcali et celle de l'acide nitrique, mais il paraît que l'alcali donne les pertes les plus grandes, de sorte que dans les cas des pertes plus élevées, par exemple en employant des tubes fraîchement remplis, on pourrait obtenir des valeurs plus exactes en prenant le poids du tube après l'analyse, c'est à dire après la dissolution du cuivre et le séchage du tube. En général le moyen le plus sûr pour éliminer autant que possible la perte en poids des tubes, est de prendre le

poids moyen du tube avant et après l'analyse. Cette méthode que j'ai appliquée dans les recherches suivantes exige seulement un peu de précaution en effectuant la dissolution du cuivre.

Une autre source d'erreurs est la décomposition partielle de la liqueur de Féhling. Pour éviter celle-ci, on a prescrit de se servir de deux liquides, une solution de cuivre et une solution alcaline du sel de Seignette, et on a même conseillé de préparer journellement une solution fraîche de sel de Seignette. Malgré toutes ces précautions on n'a pas réussi tout à fait, parce que la liqueur de Féhling toute fraîche est de même susceptible d'une légère décomposition. Dans la supposition que cette décomposition devait être attribuée à quelque impureté, j'ai d'abord purifié les ingrédients par recristallisation, mais ne pouvant atteindre de cette manière le résultat voulu, j'ai dès lors employé les produits purs du commerce. Dans un travail récent sur l'action des solutions cuivriques alcalines sur les sucres [1]), M. Kjeldahl a déjà fixé l'attention sur le fait cité. Ce savant a cherché à éviter les écarts trop grands, pour de petites quantités de sucre, en diminuant pour celles-ci la quantité de la liqueur de Féhling. La méthode que j'ai employée, depuis quelque temps déjà, consiste dans l'élimination de la réaction secondaire de la liqueur de Féhling, en en déterminant la valeur pour chaque série d'expériences. A cet effet on opère de la même manière que s'il s'agissait de doser le sucre, mais, au lieu d'ajouter une solution de celui-ci, on ajoute seulement de l'eau dans la même proportion. De la quantité de cuivre ainsi obtenue on diminue enfin les valeurs trouvées avec les sucres. En travaillant de cette manière on peut en même temps se dispenser de préparer toujours des solutions fraîches de sel de Seignette.

La liqueur de Féhling dont je me suis servi fut composée

---

[1]) I. Kjeldahl. Résumé du compte-rendu des travaux du laboratoire de Carlsberg, 4me volume, 1 Livraison, 1895.

de volumes égaux des liquides suivants, mélangés au moment de l'expérience.

1°. Une solution de sulfate de cuivre, contenant 69.278 gr. du sel hydraté par litre.

2°. Une solution alcaline de sel de Seignette, contenant par demi-litre 173 gr. de ce sel et 125 gr. de K O H réel.

Dosage de la Maltose.

La maltose a été préparée en suivant principalement les indications de M. Soxhlet. Pour la recristallisation je me suis servi ordinairement de l'alcool ordinaire. La rotation spécifique fut mesurée dans un appareil Laurent. Une préparation de maltose, purifiée par recristallisation répétée, donna la valeur suivante:

$$[\alpha]_D = 137°.55 \qquad [t = 18° \qquad p = 8.99 \text{ p } 100.]$$

Cette préparation fut recristallisée dans l'alcool ordinaire, et fournit alors la préparation A qui a servi au dosage gravimétrique, et qui donna la valeur que voici:

$$[\alpha]_D = 137°.45 \qquad [t = 18° \qquad p = 9.318 \text{ p. } 100.]$$

Une autre préparation B donna:

$$[\alpha]_D = 136°.9 \qquad [t = 20° \qquad p. = 9.265 \text{ p. } 100.]$$

Selon M. Soxhlet [1]) la liqueur de Féhling, ajoutée en excès, ne modifie pas le pouvoir réducteur de la maltose, à condition que cette liqueur ne soit pas diluée. Diluée au contraire de quatre volumes d'eau, un excès de celle-ci ferait accroître le pouvoir réducteur. Pour une solution de maltose d'environ 1 p. 100 et une liqueur de Féhling non diluée il y a, d'après Soxhlet, le rapport

100 Maltose = 113 Cuivre.

---

[1]) J. pr. Chemie [2] 21, p. 227 et 317.

M. Wein [1]) a trouvé un accroissement du pouvoir réducteur de la maltose, lorsqu'il en diminua la quantité par rapport à la liqueur de Féhling. D'après son tableau il y a le rapport suivant:

Maltose	Cuivre	Pouvoir réducteur Cu sur 100 maltose
25.3	30	118.6
100.8	116	115.1
200.2	227	113.4
265.5	300	113.0

Si, d'après le méthode généralement usitée, on prend le poids du tube avant la filtration du protoxyde de cuivre, la perte en poids de l'amiante pendant l'opération fera trouver la quantité de cuivre trop faible; la décomposition partielle de la liqueur de Féhling aura un effet opposé. Ces deux causes d'erreurs viennent donc se neutraliser plus ou moins, mais aussitôt que l'une d'elles domine, celle-ci se fera sentir surtout si l'on emploie de petites quantités de sucre. En prenant les précautions ordinaires, c'est généralement la décomposition partielle de la liqueur cuivrique qui a l'effet e plus prononcé, de sorte que cette réaction secondaire pourrait expliquer l'accroissement apparent du pouvoir réducteur de la maltose. En effet, si l'on prend soin d'éliminer les causes d'erreur en question, les valeurs du pouvoir réducteur de la maltose varient si peu, qu'on soit porté à la conclusion que le pouvoir réducteur de la maltose est constant dans les limites de l'expérience.

Dans le tableau suivant j'ai réuni les résultats de quelques expériences qui font ressortir l'effet de la décomposition secondaire de la liqueur Féhling. Dans cette série on a mélangé à froid 25 c. c. de la solution de cuivre, 25 c. c. de la solution alcaline du sel de Seignette et 25 c. c. de la solution de sucre, contenant les quantités de maltose indiquées ci-après. Le mélange fut chauffé dans un vase cylindrique, placé sur une toile métallique, et bouilli pendant quatre

[1]) Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten, 1888.

minutes. Quant au poids du tube, on a mis en compte le poids moyen pris avant et après l'opération.

Préparation de maltose.	Maltose m g.	Pouvoir réducteur Cu sur 100 maltose		Nombre de dosages.
		sans éliminer la réaction secondaire de la liqueur Féhling.	après élimination de la réaction secondaire de la liqueur Féhling.	
A	50	119.2	114.2	3
A	100	117.4	114.6	4
A	130	116.8	114.9	2
A	185	115.5	114.1	5
A	210	115.1	113.5	1
A	250	114.8	113.8	8

Il ressort de ce tableau, que c'est dans la décomposition partielle de la liqueur de Féhling qu'il faut chercher la cause de l'accroissement apparent du pouvoir réducteur, si l'on diminue la quantité de maltose. Les valeurs obtenues sans éliminer cette réaction secondaire ressemblent beaucoup à celles de M. Wein, tandis qu'après l'élimination de cette cause d'erreurs les valeurs trouvées semblent indiquer un pouvoir réducteur constant dans les limites de l'expérience. Dans le dernier cas la moyenne des 23 dosages du tableau s'élève à 114.2 cuivre = 100 maltose.

Il arrive souvent que la maltose se trouve en présence d'autres corps qui rendent préférable de diminuer autant que possible le temps d'ébullition du liquide. En vue de ces cas j'ai fait une série de dosages en ne faisant bouillir que deux minutes. Voici les résultats:

Préparation de maltose.	Maltose m.g.	Pouvoir réducteur Cu sur 100 maltose		Nombre de dosages.
		sans éliminer la réaction secondaire de la liqueur Féhling.	après élimination de la réaction secondaire de la liqueur Féhling.	
B	100	116.0	115.1	2
A	130	114.7	114.1	1
B et A	185	114.8	114.2	5
B	280	114.7	114.3	1

En comparant ce tableau avec le précédent, on voit que la réaction secondaire de la liqueur de Fehling se fait moins sentir, si l'on raccourcit le temps d'ébullition. Ce résultat était à prévoir, puisque la décomposition de la liqueur Fehling augmente avec la durée de l'ébullition. La moyenne du pouvoir réducteur, en éliminant la réaction secondaire, calculée des 9 dosages du tableau, s'élève à 114.3. Cette valeur ne diffère essentiellement de celle qui est obtenue par une ébullition de quatre minutes; il paraît donc que la réaction principale soit finie en bouillant seulement deux minutes.

Dans le tableau suivant j'ai réuni enfin quelques exemples dans lesquels l'ébullition a été prolongée jusqu'à huit et quinze minutes.

Durée de l'ébullition en min.	Maltose m.g.	Pouvoir réducteur Cu sur 100 maltose	
		sans éliminer la réaction secondaire de la liqueur Fehling.	après élimination de la réaction secondaire de la liqueur Fehling.
8	132	119.8	116.3
8	183	118.0	114.9
15	183	120.1	114.1

En éliminant la réaction secondaire, le pouvoir réducteur se rapproche encore de celui des tableaux précédents, quoique la quantité de cuivre obtenue en bouillant le liquide de Fehling avec de l'eau s'éleva à 4.7—5.7 m.g. pour 8 minutes et à 10.9 m.g. pour 15 minutes d'ébullition. On voit cependant qu'au lieu d introduire une correction si élevée, il sera préférable de la rendre aussi faible que possible, en limitant la durée de l'ébullition à deux minutes, ce qui suffit pour terminer la réaction principale et fournit des valeurs plus concordantes.

Rotterdam, Février 1896.

Laboratoire de la Société des Brasseries Heineken.

Sur l'amide de l'acide phénylpropiolique,

PAR *M.* H. BAUCKE.

---

1. Préparation de l'amide de l'acide phénylpropiolique.

L'amide se prépare en faisant agir l'ammoniaque sur les éthers de l'acide phénylpropiolique. On introduit une quantité quelconque de l'éther éthylique ou méthylique dans une bombe, on y verse un excès d'ammoniaque aqueuse et on dirige à traverse le liquide à — 3° un courant de gaz ammoniacal [1]).

L'éther, ayant séjourné dans la bombe scellée à une température de 8° pendant trente heures, est entré en solution. La réaction est accélérée en secouant la bombe de temps en temps.

---

[1]) L'éther méthylique a été préparé par M.M. LIEBERMANN et SACHSE (Ber. d. D. Ch. Ges. T. 24 p. 2589). Ces auteurs ne donnent aucun détail. J'ai préparé cet éther en saturant une solution d'acide phénylpropiolique dans l'alcool méthylique avec du gaz chlorhydrique. C'est un liquide jaunâtre, même après plusieurs distillations dans le vide; il se décompose partiellement par distillation à la pression ordinaire. Le point d'ébullition se trouve à 159°—160° sous 48 m.M. de pression.

Analyse:

	C	H
Trouvé *a*)	75.13	4.95
b)	74.76	4.96
Calculé pour $C_6H_5 . C \vdots C . COOCH_3$	74.99	5.00.

On refroidit la bombe, on l'ouvre et on verse le contenu dans une capsule de porcelaine. L'excès d'ammoniaque évaporé, on obtient une masse cristalline qu'on essore, qu'on lave à l'eau froide et qu'on recristallise dans l'eau bouillante. 28 gr. d'éther méthylique donnèrent 22 gr. d'un produit pur, soit un rendement de 91 p. 100. L'éther éthylique donna 88 p. 100, car 30 gr. d'éther donnèrent 22 gr. d'amide. Le produit recristallisé dans l'eau se fond à 102°, point de fusion correspondant à celui trouvé par M. Gattermann [1]) qui prépara l'amide en traitant le chlorure phénylpropiolique avec du carbonate d'ammoniaque.

L'analyse élémentaire donne de bons résultats en chauffant prudemment au commencement et fortement vers la fin de l'opération. En chauffant au rouge vif pendant deux heures dans un courant d'oxygène, on évitera des déficits en carbone.

Analyse:

a. 0.2080 gr. de substance donnèrent 0.5673 gr. de CO_2 et 0.0884 gr. de H_2O.
b. 0.2021 gr. donnèrent 0.5527 gr. de CO_2 et 0.0903 gr. de H_2O.
c. 0.2000 gr. donnèrent 16.90 c. c. d'azote à 18.5° et sous une pression de 758 m. M.

	C	H	Az
a.	74.53	4.72	
b.	74.59	4.92	
c.			9.64.
Calculé pour $C_6H_5.C \equiv C.COAzH_2$	74.57	4.84	9.64.

L'amide se cristallise d'une solution aqueuse en forme de petites tablettes, d'une longueur d'un à deux millimètres. En évaporant une solution aqueuse dans le vide dans un exsiccateur on obtient des rosettes et des faisceaux assez longs (10 à 20 m. M.). Les cristaux obtenus par cristallisation rapide appartiennent au système clinorhombique, mon-

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. T. 25 p. 3587.

trant juxtaposition d'après $\infty \bar{P} \infty$. Angle caractéristique 67°.

Les longues aiguilles obtenues par cristallisation lente ne sont guère propres à une mesure des angles.

---

2. Préparation de la bromamide de l'acide phénylpropiolique.

En faisant réagir une solution d'un hypobromite alcalin sur l'amide de l'acide phénylpropiolique, on obtient le sel potassique de la bromamide suivant l'équation:

$$C_6H_5.C.C:C.COAzH_2 + KOBr = C_6H_5.C:C.COAzKBr + H_2O.$$

A un gramme de l'amide bien pulvérisé, on ajoute, en évitant un excès, la solution d'hypobromite de potasse, d'une concentration de 40 gr. de KOBr par litre. L'amide se dissout en agitant la masse. On y ajoute de l'eau glacée et des morceaux de glace, et on porte au volume de ± 200 c. c. A la solution du sel potassique, refroidie jusqu'à zéro, on ajoute alors une solution d'acide acétique (1 p. 100), refroidie d'avance à zéro. On évitera tout excès de l'acide acétique, et toute élévation de température. La bromamide se dépose comme précipité blanc, qu'on essore à la trompe. Il est lavé ensuite à l'eau glacée et séché dans un exsiccateur en excluant l'action de la lumière. Le brome fut dosé par titrage de l'iode, mis en liberté en ajoutant de l'acide chlorhydrique et de l'iodure potassique à une quantité pesée de la bromamide.

Trouvé	35.8 p. 100 de brome.
Calculé pour la formule $C_6H_5.C:C.COAz\frac{K}{Br}$	35.7 p. 100.

Toutes les fois qu'on se sert d'un acide acétique plus concentré, par exemple d'une solution de 5 p. 100, on voit la bromamide se changer en masse syrupeuse.

En dissolvant la bromamide dans une lessive de potasse de 5 p. 100, et en ajoutant ensuite une solution d'azotate d'argent on obtient le sel d'argent comme précipité blanc. On lave à l'eau et sèche à l'abri de la lumière.

A 0.252 gr. de substance on ajouta de l'acide bromhydrique aqueux; on évapora au bain-marie et on chauffa ensuite jusqu'à ce qu'un commencement de fusion eût lieu; on obtint 0.144 gr. de bromure d'argent; soit 32.7 p. 100 d'argent.

La formule $C_6 H_5 . C : C . C O A z A g B r$ exige 32.6 p. 100.

---

3. Action de solutions alcalines sur la bromamide.

J'ai étudié ensuite la décomposition de la bromamide par des alcalis aqueux. J'espérais obtenir une amine correspondant à la formule $C_6 H_5 . C \equiv C . A z H_2$, qui présenterait quelque intérêt en possédant une liaison triple de deux atomes de carbone. Ces amines sont peu connues jusqu'ici.

Quoique j'aie essayé plusieurs fois de réaliser une décomposition de la bromamide dans le sens indiqué, je n'ai eu nul résultat positif. La réaction de Hofmann, modifiée par M.M. Hoogewerff et van Dorp, ne semble guère applicable à l'amide de l'acide phénylpropiolique.

J'ai dissous des quantités d'amide, variant de 0.5 à 2 grammes, dans la quantité exigée d'une solution d'hypobromite de potasse aqueuse. J'ai digéré cette solution à des températures différentes, variant de 30° à 60°, avec des quantités variables de potasse caustique de concentration diverse. J'ai extrait le liquide avec de l'éther. Par évaporation de celui-ci j'ai obtenu des produits exempts de brome, mais contenant de l'azote. Le résidu se dissolvait difficilement dans l'eau bouillante et les acides minéraux dilués Il se fondait à 102° et l'examen microscopique donna

l'angle de 67°, caractéristique pour l'amide de l'acide phényl-propiolique.

En chauffant une solution du sel potassique de la bromamide avec de la potasse caustique au-dessus de 60° on obtient de l'ammoniaque. En distillant, le liquide qui passe contient la quantité d'ammoniaque correspondant à celle que peut fournir la bromamide, quand celle-ci se transforme en amide qui est saponifiée à son tour.

0.3000 gr. d'amide donnèrent 0.036 gr. d'ammoniaque. Calculé 0.038 gr. de AzH^3.

Le distillat saturé avec une quantité d'acide chlorhydrique suffisante ne donna avec l'acide chloroplatinique que des cristaux octaédriques du chloroplatinate d'ammoniaque et nulle autre cristallisation. L'emploi de la baryte caustique a donné des résultats analogues. Une faible oxydation de l'amide a lieu, qui se manifeste par la formation d'une petite quantité de carbonate de baryte, se déposant en chauffant le liquide. En acidulant celui-ci avec de l'acide sulfurique (en quantité exigée), on obtient une solution d'acide phénylpropiolique; par extraction avec de l'éther on obtient un acide qui montre le point de fusion 137°.

Laboratoire de l'Ecole Polytechnique de Delft.

Action de l'ammoniaque sur les éthers de l'acide phénylbibromopropionique,

PAR M. H. BAUCKE.

A. Partie générale.

En m'occupant de l'amide phénylpropiolique, j'ai cherché à abréger la suite des opérations nécessaires pour obtenir ce composé. On peut dire en général que la méthode de M. PERKIN [1]) pour la préparation de l'acide phénylpropiolique aboutit. Cet acide une fois préparé, on n'a qu'à le transformer en éther éthylique ou méthylique, et à décomposer l'éther par l'ammoniaque, pour obtenir l'amide, comme je viens de le décrire dans le mémoire précédent. J'espérais obtenir l'amide phénylpropiolique par voie directe d'après l'équation suivante:

$$C_6H_5.CBrH.CHBr.COOR + 3AzH_3 = C_6H_5.C\vdots C.CO.AzH_2 + 2AzH_4Br + ROH.$$

J'ai étudié la décomposition des éthers éthylique et méthylique de l'acide phénylbibromopropionique par l'ammoniaque, mais je n'ai pu réaliser de réaction dans le sens indiqué.

L'expérience m'a fait voir, qu'il ne semble guère possible d'enlever deux molécules d'acide bromhydrique à ces éthers.

En opérant dans les conditions que je décrirai ci-dessous,

---

[1]) Voyez: Journal of the Chem. Soc. 45, p. 172.

j'ai trouvé que l'action de l'ammoniaque peut être exprimée par les équations suivantes:

a) $C_6H_5.CHBr.CHBr.COOR + AzH_3 =$
$C_6H_5.CH{=}CBr.COOR + AzH_4Br.$

b) $C_6H_5.CH{=}CBr.COOR + 3AzH_3 =$
$C_6H_5.CH{:}CAzH_2.COAzH_2 + AzH_4Br + ROH.$

c) $C_6H_5.CH{=}CBr.COOR + AzH_3 =$
$C_6H_5.CH{=}CBr.COAzH_2 + ROH.$

D'après l'équation *a* il y a formation d'un éther de l'acide α-monobromocinnamique. On obtient un mélange des deux éthers stéréoisomères, correspondant aux formules:

$$\begin{array}{c} H-C-C_6H_5 \\ \| \\ COOR-C-Br \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} H-C-C_6H_5 \\ \| \\ Br-C-COOR. \end{array}$$

Éther de l'acide α — Éther de l'acide α (allo).

Par une action prolongée de l'ammoniaque sur les éthers on n'obtient cependant qu'une amide de la formule $C_6H_5.CH{:}CBr.COAzH_2$ et notamment l'amide, correspondant à l'acide monobromocinnamique α. L'éther de l'acide allo α se change en amide de l'acide α, peut-être sous l'influence de la solution ammoniacale. Il en est de même avec les amides des acides aminocinnamiques

$$C_6H_5.CH{:}CAzH_2.CO.AzH_2.$$

Il ne se forme que l'amide correspondant à l'acide α, l'éther de l'acide isomère étant déjà transformé.

B. Partie Expérimentale.

J'ai préparé les éthers éthylique et méthylique de l'acide bibromohydrocinnamique d'après la méthode décrite par M. Perkin [1]) en prenant l'acide cinnamique pour matière première. J'ai chauffé l'éther éthylique avec des solutions

[1]) loc. cit.

concentrées d'ammoniaque dans l'alcool éthylique ou méthylique. J'ai opéré dans des tubes scellés, à 80°—190°. En ouvrant les tubes refroidis ils ne contenaient que des masses sirupeuses. En chauffant à des températures de 50 à 100° on obtient des liquides colorés, qui cristallisent mal. En prenant l'ammoniaque aqueuse, saturée à 0°, on obtient de meilleurs résultats. Il ne faut pas élever la température d'opération au-dessus de 60°, si l'on veut éviter la formation de grandes quantités de produits huileux, peut-être des hydrocarbures bromés (styrolène). En chauffant dans un flacon scellé (bombe de Wurtz) 71 gr. d'éther éthylique avec un grand excès d'ammoniaque, à 45°, la masse cristalline se change en deux heures en une huile jaunâtre. On ouvre la bombe après refroidissement et on sépare les deux liquides. L'huile est ensuite dissoute dans du benzène, et la solution est déshydratée par le chlorure de calcium. En ajoutant un excès d'éther de pétrole j'ai obtenu quelquefois un dépôt de petits cristaux, se fondant à 118°. Cette cristallisation provient de la formation de l'amide de l'acide monobromcinnamique, préparée par M.M. Anschütz et Selden [1]) (point de fusion 118°). Recristallisée de l'eau bouillante son analyse a donné:

	C	H	Br	Az (Dumas).
Calculé pour $C_6H_5.CH:CBr.CO.AzH_2$	47.78	3.55	34.95	6.69
Trouvé	48.00	3.67	35.30	6.79.

En évaporant l'éther de pétrole, il reste un liquide huileux. Distillé à la pression ordinaire, il se décompose partiellement, et répand une mauvaise odeur. Distillé dans le vide, il bout de 179—180° sous une pression de 28 m. m.

	C	H	Br
Trouvé	51.45	4.5	31.25
Calculé pour $C_6H_5.CH:CBr.COOC_2H_5$	51.77	4.3	31.37.

Quantité obtenue 46 gr.

---

[1]) Ber. 20, p. 1387.

En admettant qu'il se forme ici l'éther éthylique de l'acide monobromcinnamique, la théorie exigerait 50 grammes.

Pour prouver que cette réaction donne deux éthers isomères, j'ai saponifié le liquide huileux, avant toute distillation. On bout une quantité quelconque de ce liquide pendant deux heures avec la quantité nécessaire de potasse caustique en solution alcoolique (une molécule d'éther sur une molécule de K O H). On chasse l'alcool, on dissout dans l'eau, on filtre les produits insolubles et on précipite les acides avec de l'acide chlorhydrique dilué.

En chauffant le mélange des acides avec des quantités d'eau insuffisantes, l'acide α allo entre en solution; l'acide α reste [méthode de M. Kinnicutt [1])]. J'ai trouvé pour les deux acides les points de fusion de 131° et 120°, identiques avec ceux qui ont été trouvés par d'autres observateurs. Sous le microscope l'acide α forme de longues aiguilles [2]), son isomère allo de minces plaques rhombiques [3]).

Après avoir démontré que l'ammoniaque dans certaines conditions peut enlever une molécule d'acide bromhydrique aux éthers de l'acide phénylbibrompropionique sans les saponifier, il me restait encore à examiner quels seraient les produits d'une action prolongée de l'ammoniaque. J'ai chauffé l'éther bibromophénylpropionique pendant trois jours dans les conditions que je viens de décrire. La bombe refroidie, ouverte et l'ammoniaque évaporée à l'air libre, j'ai obtenu un produit cristallin, qui se décompose partiellement en le recristallisant dans l'eau bouillante. Recristallisé dans l'alcool éthylique, dans lequel il est très soluble, ou dans l'alcool méthylique, on obtient des rhombes plats, montrant sous la lumière polarisée de vives couleurs de pola-

---

[1]) Am. Chem. Jonrnal 4, p. 26.

[2]) Anschütz et Selden. Ber. 20, p. 1387.

[3]) Haushofer. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1883, p. 1176.

risation, avec extinction droite. Le point de fusion, constant après quelques cristallisations, se trouve à 172°.

Analysé:

	C	H	Az
Trouvé:	1) 66.60.	6.16.	17.28 (Kjeldahl)
	2) 66.73.	6.16.	17.23 »
	3) —	6.13.	17.28 (Dumas)
Calculé pour $C_6H_5.CH:CAzH_2.COAzH_2$.	66.66.	6.14.	17.31

Je n'ai pu obtenir qu'un seul produit de réaction. Les cristallisations, examinées sous le microscope, se montraient toujours homogènes. Aussi les produits obtenus par cristallisation fractionnée dans l'alcool méthylique ou dans le benzène montraient un point de fusion constant.

En saponifiant l'amide avec une lessive de potasse alcoolique on obtient un acide cristallin, se décomposant à 160°; je n'en ai pas poursuivi l'étude.

Distillée avec une lessive de potasse alcoolique diluée l'amide sépare la moitié de son azote sous forme d'ammoniaque, c'est à dire 8.58 p. 100.

0.3234 gr. de substance donnèrent 0.0336 gr. d'ammoniaque.
La théorie exige 0.0340 gr.

Ne trouvant qu'un seul représentant de l'amide de l'acide aminocinnamique, il restait à savoir si c'était l'amide correspondant à l'acide α, ou celle dérivée de son isomère α allo.

J'ai fait agir l'ammoniaque en solution aqueuse concentrée sur les éthers éthylique et méthylique de l'acide bibromophénylpropionique à la température ordinaire. La masse cristalline se change bientôt en un produit huileux; au bout de quarante heures à peu près la moitié est entrée en solution. Le reste insoluble devient solide au bout de quelques mois, tandis que le liquide dépose des cristaux plats. On ouvre la bombe et l'on sépare les deux espèces de cristaux. Les deux produits, lavés à l'eau et recristallisés dans

l'eau bouillante, montrent le même point de fusion (118°) et le même aspect cristallin. Ils sont identiques et représentent l'amide de l'acid α-monobromocinnamique.

Analyse.

	C.	H	Br	Az
Produit A	47.96	3.62	35.21	6.80
„ B	47.85	3.70	35.09	6.85
Calculé pour $C_6H_5.CH:CBr.CO.AzH_2$	47.78	3.55	34.95	6.69

Or M. Anschütz [1]) a trouvé que l'éther éthylique de l'acide α-monobromcinnamique est attaqué rapidement par l'ammoniaque, tandis que l'éther de l'acide α allo reste intact. Tout en supposant qu'au bout de deux ou trois jours l'éther α soit déjà saponifié, tandis que l'éther allo est encore resté intact, l'observation de M. Anschütz et le résultat que je viens de décrire sont donc tout à fait en harmonie. En saponifiant le produit huileux, qui a subi l'action de l'ammoniaque pendant deux jours, on ne trouve que l'acide monobromocinnamique α allo, l'acide α est en solution sous forme d'amide.

J'ai ensuite fait agir l'ammoniaque sur l'éther éthylique de l'acide monobromocinnamique α. J'ai préparé cet éther d'après la méthode usuelle, en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique à travers une solution alcoolique des deux acides α stéréoisomères. C'est chose connue, qu'il ne se forme que l'éther de l'acide α ordinaire. L'éther distillé dans le vide est rapidement transformé en tube scellé en amide par l'ammoniaque concentrée. L'amide obtenue était identique à celle que j'ai obtenue de l'éther bibromé. Cette amide, chauffée pendant deux jours en tube scellé à 60° avec de l'ammoniaque concentrée, se convertit en amide fondant à 172°, donc en amide de l'acide aminocinnamique α.

---

[1]) Ber. 20, p. 1387.

Analyse.

	C.	H.	Az.
Trouvé:	66.52	6.16	17.48 (Dumas).
Calculé:	66.66	6.14	17.31

En résumant les observations précédentes, il me semble évident que l'éther de l'acide α-monobromocinnamique allo soit changé en amide α-monobromocinnamique ordinaire sous l'influence de la solution ammoniacale.

Delft. *Laboratoire de l'Ecole Polytechnique.*

Sur l'azoture de magnésium,

PAR *M.* A. SMITS.

Dans une note précédente sur l'azoture de magnésium (ce Rec. T. XII, p. 198), j'ai traité de l'action de ce corps (Mg_3Az_2) sur l'eau et de son inactivité envers quelques substances anhydres, comme l'acide sulfurique concentré, la glycérine, etc. Le temps me manquant à présent pour poursuivre ces recherches d'une manière plus approfondie, je veux communiquer encore quelques observations que j'ai faites dès lors sur la conduite de l'azoture nommé envers quelques chlorures anhydres.

Lorsqu'on chauffe lentement un mélange intime de l'azoture de magnésium et du chlorure de nickel anhydre, on observe à une certaine température une réaction énergique, se déclarant par une élévation prononcée de la température, qui chauffe la masse au rouge et ramollit le verre de l'éprouvette. Il résulte un produit noir qui, traité avec de l'eau chaude jusqu'à ce que l'eau de lavage cesse de montrer une réaction sur l'ammoniaque, se dissout dans les acides sulfurique, hydrochlorique, nitrique et acétique, en donnant des solutions vertes; après la précipitation du nickel au moyen d'une lessive de soude caustique, le filtratum montre les réactions de l'ammoniaque, ce qui indique qu'un azoture de nickel s'était formé, peut-être d'après l'équation

$$3NiCl_2 + Mg_3Az_2 = 3MgCl_2 + Ni_3Az_2.$$

Des réactions analogues se produisent avec les chlorures anhydres de fer et de cobalt ($FeCl_2$, $FeCl_3$, $CoCl_2$), seulement les produits noirs se montrèrent exempts de nitrogène, probablement à cause d'une décomposition des azotures préalablement formés à la température élevée de la réaction.

Avec le sesquichlorure de chrome anhydre ($CrCl_3$) au contraire la réaction aboutit, comme pour le nickel, à la formation d'un azoture. Celui-ci se montrant inattaquable par les acides, à la température ordinaire, il a été possible de le séparer des autres produits formés et d'en évaluer la quantité.

0.1822 gr. de $CrCl_3$, chauffés avec un excès de l'azoture de magnésium, laissèrent, après la digestion dans l'acide hydrochlorique dilué et le lavage avec l'eau, de petites plaques noires qui, séchées à 100°, pesaient 0.0764 gr.

En acceptant que tout le chrome du chlorure employé soit entré dans le résidu noir, celui-ci en contiendrait 0.060 gr. = 78.89 p. 100 Cr, tandis que la formule CrAz exige 78.93 p. 100 Cr, ce qui correspond à l'équation:

$$2\,CrCl_3 + Mg_3Az_2 = 3\,MgCl_2 + 2\,CrAz.$$

Aussi pour le chlorure de mercure anhydre ($HgCl_2$) et le nitrate d'argent le chauffage avec l'azoture de magnésium, qui est accompagné dans tous ces deux cas d'un boursouflement, mène à la formation d'azotures. Celui du mercure est une poudre verte, décomposable par les acides, celui de l'argent est jaune, donnant avec l'eau de l'oxyde d'argent et de l'ammoniaque. Le chlorure de platine anhydre ($PtCl_4$), réagissant de même fortement et à une température relativement basse, ne produit pas d'azoture; la poudre noire résultante ne contenait le platine qu'en forme métallique.

Avec l'oxyde de cuivre (de même qu'avec le sulfate anhydre) on obtient un azoture d'un vert jaunâtre dont la présence fut constatée par la même méthode qui a été employée pour le nickel. Or, j'ai pu constater que là où

l'éprouvette avait été le plus chaude, il s'était formé en même temps, par la décomposition de l'azoture, du cuivre métallique.

Enfin plusieurs autres corps, comme le peroxyde de plomb (PbO_2) et les oxydes de fer (FeO et Fe_2O_3), réagissent avec violence sur l'azoture de magnésium.

Utrecht, Avril 1896.

Laboratoire de chimie inorganique.

Sur le dosage des sels de quinine par le nitroprussiate de sodium,

PAR *M.* I. G. KRAMERS.

Pendant un séjour à Buitenzorg j'ai eu l'occasion, grâce à l'obligeance de M. le Dr. TREUB, directeur du jardin botanique, et de M. le Dr. VAN ROMBURGH, chef de la troisième section de ce jardin, de m'occuper de quelques recherches sur l'extraction des alcaloïdes de l'écorce de quinquina.

Au cours de ces recherches j'ai été amené à faire quelques essais sur le dosage de la quinine, et sur la séparation de ce principe des autres alcaloïdes qui l'accompagnent dans les écorces. Mes expériences m'ont conduit à un procédé d'analyse, qui se prête très bien à l'examen des sels de quinine du commerce. De retour en Europe j'ai continué ces expériences à Rotterdam, dans le laboratoire de M.M. SCHALKWIJK et PENNINK qui ont bien voulu mettre une place à ma disposition.

Quand on verse une solution de nitroprussiate de sodium dans une solution froide d'un sel neutre [1]) de quinine, il se produit un précipité sous forme de petites gouttes poisseuses; le liquide prend l'aspect du lait. Ces gouttes se déposent après quelque temps sur le fond et les parois du vase, et se changent peu à peu en de belles aiguilles couleur saumon, sans qu'il reste de trace du précipité résineux.

---

[1]) J'appelle sels neutres les sels neutres au tournesol, avec un équivalent d'acide sur une molécule d'alcaloïde.

Si l'on opère avec une solution de quinine, chauffée à 80° ou au-dessus et pas trop concentrée, de 1 p. 100 par exemple, chaque goutte d'une solution froide de nitroprussiate de sodium produit le précipité laiteux, mais celui-ci se dissout dans le liquide ambiant. Si l'on prend une solution chaude, les deux liquides se mélangent d'abord sans qu'il se produise de précipité, si l'on maintient la température, mais après quelque temps on voit apparaître des aiguilles de nitroprussiate de quinine, qui peu à peu traversent le verre dans toutes les directions. Evidemment il se forme d'abord un nitroprussiate résineux, soluble à chaud, qui se transforme, par polymérisation probablement, en une modification cristalline moins soluble. Cette transformation s'accomplit plus vite à mesure que la température est plus élevée et, à ce qu'il me semble, à mesure que la solution est plus exempte d'autres alcaloïdes et plus concentrée. Si la solution est pure et contient environ 1 p. 100 de quinine, il ne se dépose plus de gouttelettes, quand on laisse refroidir après une demi-heure, mais la quantité des aiguilles augmente encore, car elles ne sont pas entièrement insolubles à chaud. A froid (10°) elles sont très peu solubles dans l'eau pure et presque insolubles dans une solution de nitroprussiate de sodium. Toutefois il vaut mieux attendre deux ou trois jours avant de recueillir le précipité, si l'on veut que la séparation soit aussi complète que possible.

Les aiguilles sont insolubles dans l'éther éthylique et dans la benzine, peu solubles dans l'alcool à la température ordinaire, plus encore dans l'alcool chaud. Uue solution dans l'alcool de 96° bouillant dépose après refroidissement des prismes rhombiques couleur grenat. Si l'on emploie un alcool dilué avec de l'eau, les cristaux prennent de plus en plus la forme d'aiguilles, à mesure que la teneur d'eau de la solution augmente.

Les aiguilles fondent de 177—185° en se décomposant, et en prenant une couleur d'abord vert foncé, puis bleue. Il se forme probablement du bleu de Prusse ou du bleu Turnbull.

Une fois sèches elles sont peu on point sensibles à la lumière, mais exposées aux rayons directs du soleil au milieu d'une solution de nitroprussiate de sodium, elles deviennent bleues. Il est donc nécessaire d'opérer à la lumière diffuse. De même il faut éviter de les chauffer au-dessus de 105° quand elles ne sont pas encore sèches, du moins, si on les expose à une température de 110° tout de suite après le lavage, elles prennent parfois une teinte bleue.

Elles sont un peu hygroscopiques, de sorte que l'on ne doit pas les laisser en contact avec l'air ambiant pendant un temps indéfini avant de les peser, après les avoir retirées de l'étuve. Toutefois un gramme d'aiguilles ne fixe que quelques milligrammes d'humidité après 24 heures, et cette augmentation de poids ne se fait pas encore sentir pendant la première heure.

Les expériences suivantes furent faites pour connaître la composition de ce produit.

1.0725 gr. d'aiguilles, séchés à 100°. furent introduits dans un séparateur et agités avec de l'eau, un peu de soude caustique et de l'éther éthylique jusqu'à la disparition des aiguilles. La solution aqueuse fut transférée dans un autre séparateur et encore une fois épuisée par l'éther. Après l'évaporation de l'éther les résidus séchés à l'étuve à 120° pesaient 0.769 et 0.014 gr. Ensemble 73.07 p. 100 de quinine.

1.404 grammes traités de la même manière fournirent 1.006 et 0.0125 gr., ou 72.54 p. 100 de quinine.

0.7415 gr. furent chauffés au bain-marie avec de l'alcool dilué et un peu de soude caustique, jusqu'à ce que l'alcool fût chassé. Le résidu consistant en quinine et un peu d'oxyde ferrique fut lavé et les eaux de lavage épuisés par l'éther. L'oxyde ferrique et la quinine furent séparés en dissolvant celle-ci dans l'alcool, qui laissa après évaporation 0.535 gr. de résidu, séché à 120°. L'éther avec lequel on avait épuisé les eaux de lavage laissa 0.004 gr. Ensemble 72.69 p. 100 de quinine.

0.5045 gr. de quinine, séchés à 120°, furent dissous dans de l'eau avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, la solution neutralisée par une lessive de soude très diluée, et précipitée par le nitroprussiate de sodium. L'eau-mère additionnée de soude caustique fut épuisée par l'éther qui laissa 0.020 gr. de quinine. Le nitroprussiate de quinine obtenu pesait 0.656 gr., provenant de 0.4845 gr. de quinine. Il contient donc 73.86 p. 100 de quinine.

0.980 gr. de chlorhydrate de quinine, équivalant à 0.881 gr. de

quinine, fournirent 1.1755 gr. de nitroprussiate. 0.0135 gr. de quinine furent extraits par l'éther de l'eau-mère. Donc 1.1755 gr. de nitroprussiate contiennent 0.8675 gr. de quinine, ou 73.80 p. 100.

De même 0.993 gr. de chlorhydrate, équivalant à 0.892 gr. de quinine, fournirent 1.1885 gr. de nitroprussiate, tandis que 0.008 gr. de quinine restèrent en solution. Donc 1.1855 gr. de nitroprussiate contiennent 0.884 gr. de quinine, ou 73.54 p. 100.

De même 0.9045 gr. de chlorhydrate, équivalant à 0.813 g. de quinine, fournirent 1.078 gr. de nitroprussiate, tandis que 0.006 gr. de quinine restèrent en solution. Donc 1.078 gr. de nitroprussiate contiennent 0.807 gr. de quinine, ou 74.95 p. 100.

Quand on chauffe lentement le nitroprussiate de quinine dans une capsule, il fond et se décompose sans se boursoufler, en émettant des vapeurs qui brûlent avec une flamme fuligineuse. Le résidu s'embrase et il ne reste que de l'oxyde ferrique.

1.151	gr.	donnèrent	0.1048	gr.	de	Fe_2O_3	donc	9.11	p. 100.
0.837	„	„	0.0765	„	„	„	„	9.14	„ „
0.8465	„	„	0.0774	„	„	„	„	9.14	„ „
0.811	„	„	0.0738	„	„	„	„	9.10	„ „
0.6515	„	„	0.0595	„	„	„	„	9.13	„ „

Le dernier de ces dosages a été fait avec des cristaux obtenus en recristallisant les aiguilles dans l'alcool.

La formule $(C_{20}H_{24}Az_2O_2)_4Fe_2(CAz)_{10}(AzO)_2H_4$ demande 74.83 p. 100 de quinine et 9.24 p. 100 d'oxyde ferrique.

La même avec une molécule d'eau de cristallisation 74.06 p. 100 et 9.14 p. 100; avec deux molécules d'eau 73.30 p. 100 et 9.05 p. 100.

On voit que les dosages, surtout ceux de l'oxyde ferrique, qui me paraissent les moins exposés à des erreurs, s'accordent le mieux avec la formule avec une molécule d'eau et, quoique ni les aiguilles ni les prismes rhombiques ne subissent de perte en poids, si on les chauffe de 80° à 120°, j'ai pris cette formule comme base de mes calculs ultérieurs.

Les sels solubles des autres alcaloïdes qui accompagnent habituellement la quinine dans les écorces, et qui j'ai examinés sous ce rapport, donnent avec le nitroprussiate de sodium des précipités qui restent poisseux et ne se changent pas en aiguilles à l'exception de l'hydroquinine, qui se comporte comme la quinine, seulement son nitroprussiate est un peu plus soluble.

Un échantillon de sulfate d'hydroquinine, que M. le prof. Hoogewerff à Delft a bien voulu me céder, fut dissous dans de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique. Une goutte

d'une solution de permanganate de potassium suffit à colorer le liquide en rose, et cette coloration subsista pendant quelque temps. Ce sulfate ne contenait donc pas de quinine.

29 mgr. de ce sulfate, pesés après dessication à l'étuve, donc à l'état anhydre, contenant 25.2 mgr. d'hydroquinine, furent dissous dans 53 grammes d'eau avec quelques cristaux de nitroprussiate de sodium. La solution fut placée dans un endroit où la température était a peu près constante à 10°. Il se forma quelques aiguilles, pareilles à celles du nitroprussiate de quinine, pesant 18.5 mgr., correspondant à 13.85 mgr. d'hydroquinine. Restaient donc dissous dans la solution 11.35 mgr. d'hydroquinine ou à peu près 0.2 mgr. par gramme de liquide. L'eau-mère fut rendue alcaline par l'addition d'une lessive de soude, et agitée avec de l'éther éthylique dans un séparateur. L'éther laissa après évaporation un résidu de 10.5 mgr. d'alcaloïde.

J'ai opéré d'une manière un peu différente pour déterminer la limite de solubilité des autres alcaloïdes. Je préparai des solutions de leurs sulfates, de teneur connue, dont je diluai des quantités mesurées avec de l'eau jusqu'à ce que j'obtins des liquides, dans lesquels quelques cristaux de nitroprussiate de sodium se dissolvaient sans produire un précipité, soit immédiatement, soit après plusieurs jours de repos à la température de 10°.

Je trouvai qu'il ne se produit plus de précipité par le nitroprussiate de soude dans des solutions contenant:

1.07	mgr.	de	cinchonidine	par	c.m.	cube.
1.62	„	„	quinidine	„	„	„
2.68	„	„	cinchonine	„	„	„
5.74	„	„	homocinchonidine	„	„	„

Cette dernière détermination a été faite non avec le sulfate, mais avec le chlorhydrate que j'ai préparé en partant d'un échantillon de tartrate, mis à ma disposition par M. le prof. Hoogewerff.

La faible solubilité des nitroprussiates des autres alcaloïdes

rend très difficile sinon impossible une séparation par cette voie de ceux-ci et de la quinine, si on ne sait d'avance que leur quantité est petite, comparée à celle de la quinine.

Mais c'est là précisément le cas avec les sels de quinine du commerce. Le sulfate et le chlorhydrate ordinaires ne contiennent généralement que de la quinine avec quelques p. 100 de cinchonidine.

J'ai donc fait quelques essais pour voir, s'il est possible de déterminer avec quelque exactitude la quantité de quinine et de cinchonidine dans une solution, en les séparant par la précipitation de la quinine sous forme de nitroprussiate. La cinchonidine fut ensuite précipitée par le sel de Seignette.

J'ai trouvé qu'une solution de ce sel à 10 p. 100 ne retient en solution à 10° que 0.1 mg. ou encore moins de tartrate de cinchonidine par c. m. cube.

I. 0.896 gr. de chlorhydrate de quinine et 0.0865 gr. de sulfate de cinchonidine, préalablement chauffés à l'étuve, donc anhydres, furent dissous à chaud dans 100 c.m. cubes d'eau. Une solution de nitroprussiate de sodium chaude fut ajoutée à ce liquide à une température voisine de l'ébullition et en quantité telle, qu'il prit une couleur de bière un peu foncée. Il ne se produisit pas immédiatement de précipité, mais bientôt des aiguilles de nitroprussiate de quinine commencèrent à se montrer. On laissa ces aiguilles s'augmenter en maintenant pendant une heure une température de 70° au moins. Ensuite on laissa refroidir à 10°. Le lendemain les aiguilles furent recueillies dans un tube-filtre, sur lequel je reviendrai plus tard. Lavées et séchées elles pesaient 1.080 gr., correspondant à 0.890 gr. de chlorhydrate de quinine.

L'eau-mère fut pesée et additionnée de 11 p. 100. de son poids de sel de Seignette, qu'on fit dissoudre par la chaleur. Après refroidissement de belles aiguilles de tartrate de cinchonidine parurent, qui furent recueillies le jour suivant. Elle pesaient 0.0825 gr., équivalant à 0.0765 gr. de sulfate de cinchonidine.

L'eau-mère fut rendue alcaline par addition d'une lessive de soude et épuisée par l'éther qui laissa après évaporation une petite quantité d'alcaloïde non résineux, donc de la cinchonidine ou du moins en majeure partie, pesant 0.009 gr., équivalant à 0.0105 gr. de sulfate.

Donc:	pris	0.896	gr. de chlorhydrate de quinine,
	trouvé	0.890	„ „ „ „ „
	pris	0.0865	„ „ sulfate de cinchonidine,
	trouvé	0.087	„ „ „ „ „

tant sous la forme de tartrate que d'alcaloïde resté en solution dans l'eau-mère.

II. 0.110 gr. de chlorhydrate de quinine et 0.0795 gr. de sulfate de cinchonidine furent dissous dans 90 gr. d'eau et une solution de nitroprussiate de sodium ajoutée à chaud. Il ne se forma pas d'aiguilles dans le liquide pendant qu'il était chaud, mais le lendemain elles s'étaient déposées sur le fond et les parois du vase, accompagnées d'un précipité de petites gouttelettes qu'on fit disparaître en chauffant le liquide pendant quelque temps à 40°. Les aiguilles semblaient rester intactes. On laissa refroidir à 11° et le surlendemain la quantité des aiguilles avait un peu augmenté, tandis que le précipité de gouttelettes n'avait pas reparu. Les aiguilles furent recueillies et pesaient 0.1335 gr., équivalant à 0.111 gr. de chlorhydrate de quinine.

L'eau-mère fut additionnée de 11 p. 100 de son poids de sel de Seignette et traitée comme ci-dessus. On obtint 62 m.gr. de tartrate de cinchonidine, équivalant à 57.5 m.gr. de sulfate et 19.5 m.gr. d'alcaloïde, équivalant à 22.5 m.gr. de sulfate.

Donc:	pris	0.110	gr. de chlorhydrate de quinine,
	trouvé	0.110	„ „ „ „ „
	pris	0.0795	„ „ sulfate de cinchonidine,
	trouvé	0.080	„ „ „ „ „

J'ai analysé ensuite quelques sels de quinine du commerce, provenant d'une fabrique allemande bien connue.

III. Sulfate de quinine, purissimum, Ph. N. III. L'échantillon fut pesé après dessication à l'étuve à 110°.

Pris 0.667 gr., qui ont fourni 0.772 gr. de nitroprussiate, équivalant à 0.658 gr. de sulfate, donc trouvé 98.68 p. 100.

IV. Du même échantillon, 0.5955 gr. ont fourni 0.689 gr. de nitroprussiate, équivalant à 0.5875 gr. de sulfate, donc trouvé 98.66 p. 100.

V Sulfate de quinine, purum. Ph. N. II.

Pris 0.441 gr. de sulfate desséché, trouvé 0.4775 gr. de nitroprussiate, équivalant à 0.407 gr. de sulfate, et 0.017 gr. de tartrate de cinchonidine, en opérant comme dans l'analyse I. L'eau-mère pesait 110 gr. et contenait donc encore à peu près 0.011 gr. de de ce tartrate [1]). Ensemble 0.028 gr., équivalant à 0.026 gr. de sulfate de cinchonidine. Résultat 92.29 p. 100 de sulfate de quinine et 5.90 p. 100 de sulfate de cinchonidine.

VI. Du même échantillon 0.9455 gr. ont fourni 1.0335 gr. de nitroprussiate, équivalant à 0.881 gr. de sulfate, et 0.0535 gr. de tartrate de cinchonidine dans 128 gr. d'eau-mère, pour laquelle on mit en compte 0.013 gr. de tartrate de cinchonidine. Ensemble 0.0665 gr. de tartrate

---

[1]) Je n'ai pas vérifié ceci en épuisant le liquide avec de l'éther.

de cinchonidine, équivalant à 0.062 gr. de sulfate. Résultat 93.19 p. 100 de sulfate de quinine et 6.56 p. 100 de sulfate de cinchonidine.

VII. Encore du même échantillon 0.936 gr. ont fourni 1.0195 gr. de nitroprussiate de quinine, équivalant à 0.869 gr. de sulfate, et 0.043 gr. de tartrate de cinchonidine. L'eau-mère, rendue alcaline par de la soude, fut épuisée par l'éther qui laissa un résidu de 0.022 gr. d'alcaloïde, équivalant à 0.0255 gr. de sulfate de cinchonidine. Ensemble 0.0655 gr. de ce sulfate. Résultat 92.85 p. 100 de sulfate de quinine et 7.00 p. 100 de sulfate de cinchonidine.

VIII. Chlorhydrate de quinine. 0.748 gr. de sel, desséché à 110°, donc anhydre, ont fourni 0.8635 gr. de nitroprussiate de quinine, équivalant à 0.7115 gr. de chlorhydrate, et 0.0235 gr. de tartrate de cinchonidine. L'eau-mère pesait 105 gr., pour laquelle furent mis en compte 0.0105 gr. de ce tartrate. Ensemble 0.034 gr., équivalant à 0.030 gr. de chlorhydrate de cinchonidine. Résultat 95,12 p. 100 de chlorhydrate de quinine et 4.01 p. 100 de chlorhydrate de cinchonidine.

IX. Du même échantillon 0.938 gr. ont fourni 1.089 gr. de nitroprussiate, équivalant à 0.8975 gr. de chlorhydrate. Le liquide filtré se perdit par un accident. Résultat 95.70 p. 100 de chlorhydrate de quinine.

X. Bromhydrate de quinine. 0.682 gr. de sel, desséché à 110°, donnèrent 0.7165 gr. de nitroprussiate de quinine, équivalant à 0.6635 gr. de bromhydrate. L'eau-mère ne donna pas de précipité avec le sel de Seignette, ni avec la lessive de soude. Elle fut épuisée par l'éther qui laissa un résidu de 0.014 gr. d'alcaloïde. En considérant ce résidu comme de la cinchonidine, il serait équivalent à 0.018 gr. de bromhydrate. Résultat 97.29 p. 100 de bromhydrate de quinine et 2.63 p. 100 de bromhydrate de cinchonidine (?).

XI. Valérate de quinine cristallisé. $C_{20} H_{24} A z_2 O_2 . C_5 H_{10} O_2 . H_2 O$. 1.0335 gr. de sel non desséché fournirent 0.9965 gr. de nitroprussiate de quinine, équivalant à 0.10115 gr. de valérate cristallisé. L'eau-mère ne donna pas de précipité avec le sel de Seignette ou avec une lessive de soude. Epuisée par l'éther elle fournit 0.0125 gr. d'alcaloïde Résultat 97.87 p. 100 de valérate cristallisé.

Je crois avoir démontré, que la méthode décrite ci-dessus peut servir à doser la quinine dans les sels du commerce à environ 1 p. 100 de près. S'il s'agit seulement de constater qu'un sel de quinine est suffisamment pur, il suffit de précipiter la quinine dans la solution par le nitroprussiate de soude et d'ajouter une ou deux gouttes d'ammoniaque à la liqueur filtrée. Il ne doit pas se produire de précipité si le sel est pur. Je pris 1 gr. de chacun des deux échantillons de sulfate, déjà analysés sous III et V, que je fis dis-

soudre à chaud dans 50 c.m. cubes d'eau. J'ajoutai alors des cristaux de nitroprussiate de soude en maitenant la température à 100°. Ces cristaux se dissolvèrent presque instantanément et les aiguilles du sel de quinine ne tardèrent pas à paraître aussitôt. Je laissai refroidir et après six heures je filtrai. Les liquides avaient la température de 14°. L'eau-mère du sulfate „purissimum" restait claire après l'addition d'une goutte d'ammoniaque. Celle du „purum" se troubla assez fortement. Il me paraît que ce procédé pourrait avantageusement remplacer la méthode prescrite dans la Pharmacopée Neerlandica III.

Il me reste seulement à indiquer quelques détails. J'évite l'emploi de filtres en papier qui, comme on le sait, ont la propriété d'absorber et de retenir les sels des alcaloïdes de leurs solutions, et je recueille les précipités dans de petits tubes en verre, terminés en pointe, longs de 6—8 c.m. et larges de 12—16 m.m. On se les procure facilement en étirant une éprouvette à la lampe. La petite ouverture à la pointe est bouchée par un tampon en coton dégraissé, ne pesant que 1 à 2 m.gr., sur lequel on filtre. Après le lavage on porte les tubes contenant le précipité à l'étuve, on pèse et on déduit le poids du tube vide avec son tampon.

Le nitroprussiate de quinine et surtout le tartrate de cinchonidine n'étant pas insolubles dans l'eau pure, il importe d'employer aussi peu d'eau que possible pour les laver. A cet effet je procède à la précipitation dans des verres tarés, que je porte à l'étuve et pèse avec le précipité adhérent. En outre je ne me sers pas d'un flacon de lavage ordinaire, mais d'un petit pulvérisateur, de l'espèce qu'on emploie pour les appareils à inhalation. Cet instrument permet de souffler une pluie de gouttelettes sur la paroi intérieure des verres ou des tubes, qu'on peut laver ainsi en n'employant que quelques c.m. cubes d'eau.

Il est à recommander d'épuiser toujours les eaux-mères par l'éther. J'ai déjà dit avoir trouvé qu'à 10° une solution de sel de Seignette à 10 p. 100 ne retient qu'environ 0.1

m.g. de tartrate de cinchonidine par c.m. cube. Mais ce sel se dépose souvent très lentement. Si la quantité est petite, il faut souvent attendre au moins deux ou trois jours, avant que la cristallisation soit complète. Dans une solution toute remplie d'aiguilles une molécule qui tend à se déposer prend facilement contact avec un cristal déjà formé, mais si dans un verre il ne se trouve que quelques aiguilles au fond, il faut du temps avant que chaque partie du liquide soit venue en contact avec celles-ci. Il m'a paru que les solutions de nitroprussiate de quinine s'épuisent généralement assez vite par la cristallisation.

Si les sels du commerce contiennent de l'hydroquinine, la presque totalité de cet alcaloïde sera précipitée avec la quinine et mise en compte comme telle. Heureusement les médecins paraissent être d'accord pour lui reconnaître le même pouvoir fébrifuge.

Rotterdam, Avril 1896.

Laboratoire Schalkwyk et Pennink.

Sur l'oxalène-monoamidoxime et l'hydroxyloxamide,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

Dans les Annales de LIEBIG T. 288, 313 M.M. SCHIFF et MONSACCHI ont décrit une combinaison qu'ils tiennent, d'après son mode de formation (action de l'hydroxylamine sur l'oxaméthane) et ses propriétés, pour l'hydroxyloxamide $H_2Az.CO.CO.AzHOH$. Ils supposent que cette combinaison est identique à une autre, découverte par M. E. FISCHER (B. 22, 1932) et décrite par moi (ce Recueil T. 13, 84), c'est-à-dire l'oxalène-monoamidoxime $CO_2H.C\begin{cases}AzOH\\AzH_2\end{cases}$. Cette supposition est inexacte; il me semble que ces savants l'aient émise sans avoir préparé ma combinaison, condition cependant indispensable si l'on veut se prononcer sur l'identité de deux corps.

Préparation de la combinaison de M.M. SCHIFF et MONSACCHI.

Je l'ai préparée selon les données des savants nommés; je puis entièrement confirmer leurs résultats expérimentaux.

Préparation de l'oxalène-monoamidoxime.

On peut en améliorer considérablement le rendement en opérant de la manière suivante: 6 gr. d'oxalènediamidoxime $\begin{matrix}H_2Az\\HOAz\end{matrix}\!\!>C-C<\!\!\begin{matrix}AzH_2\\AzOH\end{matrix}$ sont dissous dans 100 c.M.³ d'acide chlorhydrique normal. On évapore au bain-marie jusqu'à ce qu'une effervescence commence à se manifester. On refroidit; après quelques heures la combinaison désirée

s'est séparée et est éloignée par filtration. En évaporant la liqueur-mère avec la même précaution on en obtient de nouvelles quantités. On obtient ainsi 50 p. 100 de l'oxalène-diamidoxime en mono-amidoxime. On la purifie en la recristallisant une fois dans l'eau bouillante.

Comparaison des deux combinaisons.

Combinaison de Schiff et Monsacchi.	*Oxalène-monoamidoxime.*
I. Paillettes légères, luisantes (cristallisées dans l'alcool dilué).	Poudre cristalline, mate, d'un aspect crayeux, beaucoup moins soluble dans l'eau et dans l'alcool dilué.
II. Point de fusion 156° avec décomposition assez énergique; le point de fusion dépend beaucoup de la vitesse d'échauffement.	Idem.
III. $FeCl_3$ donne une coloration brun-rouge intense.	$FeCl_3$ donne une coloration rouge-violette intense.
IV. La liqueur D'OST (solution alcaline de Cu) donne un précipité floconneux comme les amidoximes; il ne se sépare pas d'oxydule de cuivre.	La liqueur D'OST donne un précipité floconneux comme les amidoximes.
V. Chauffée avec un mélange de volumes égaux d'acide acétique et de son anhydride, la combinaison est acétylée. Point de fusion de ce corps 178° (avec décomposition).	Chauffée avec un mélange de volumes égaux d'acide acétique et de son anhydride, il se dégage de l'acide carbonique et dans le résidu se trouve de la cyanamide.
VI. Benzoylée selon BAUMANN-SCHOTTEN on obtient un produit très bien cristallisé, fondant à 157°.	Benzoylée selon BAUMANN-SCHOTTEN on obtient un produit instable, se décomposant avec effervescence en le recristallisant dans l'alcool bouillant.

On voit par ce tableau que les deux combinaisons ne sont pas identiques. Voici encore quelques détails expérimentaux des faits mentionnés.

La formation de la cyanamide fut démontrée par le précipité noir-brun avec une solution cuivrique alcaline et par le précipité jaune, insoluble dans l'ammoniaque, qui se for-

mait avec l'azotate d'argent. Dans cette combinaison jaune l'argent fut encore dosé.

0.2032 gr. de matiere exigèrent 15.4 c.M³. K C A z S $^1/_{10}$ norm.
calculé 15.87 „ „

Par leur caractère acide, les dérivés benzoyliques des deux combinaisons purent être dosés en les dissolvant dans de l'alcool dilué et en les titrant avec la phénolphtaléine comme indicateur.

I. 0.1872 gr. du dérivé benzoylique de la combinaison de M.M. Schiff et Monsacchi exigèrent 8.55 c.M³. $^1/_{10}$ n. N a O H.
II. 0.1665 gr. de la monobenzoyl-oxalène-monoamidoxime exigèrent 8.0 c.M³. $^1/_{10}$ normal N a O H.
Pour les quantités employées
la formule $C_2 H_3 Az_2 O_3 . C_7 H_5 O$ exigerait: pour I 9.0
„ II 8.0 c.M³.

La formule proposée par M.M. Schiff et Monsacchi pour leur combinaison, c'est-à-dire C O . A z H_2 . C O . A z H O H, est invraisemblable pour les raisons suivantes. Cette formule indique que ce corps est une hydroxylamine substituée. Or, les combinaisons de ce genre sont très oxydables; ainsi la β-phénylhydroxylamine $C_6 H_5$. A z H O H est déjà oxydée par l'oxygène libre de l'air; la β-benzylhydroxylamine $C_6 H_5$. C H_2 . A z H O H réduit la liqueur Fehling déjà à froid; les acides amidoxyle de M.M. Miller et Plöchl (B. 26, 1545) sont aussi très oxydables. On ne peut donc pas admettre que l'hydroxyloxamide soit assez difficilement attaquable par des oxydants. Cependant, une solution ammoniacale d'argent n'est réduite que fort lentement par ce corps; de même une solution cuivrique alcaline n'est pas réduite (voyez le tableau ci-dessus). Aussi la combinaison est parfaitement stable à l'air.

En second lieu, les dérivés acétyliques et benzoyliques du corps en question ont un caractère acide très prononcé. J'ai déjà mentionné que le dérivé benzoylique peut être titré en employant la phénolphtaléine comme indicateur ; c'est aussi le cas pour le corps acétylé, déjà obtenu par les savants nommés.

0.105 gr. de cette combinaison exigèrent 7.35 c.M³. $NaOH$ $^1/_{10}$ normal ; calculé pour

$$C_2H_3Az_2O_3 . C_2H_3O : 7.2 \text{ c.M}^3.$$

On ne voit pas comment les dérivés acyliques d'un corps, ayant la structure $CO . AzH_2 . CO . AzHOH$ peuvent avoir un caractère tellement acide, parce qu'il est vraisemblable, d'après des analogies connues, que l'anhydride ou chlorure d'acide aura réagi avec l'hydroxyle. Aussi la conductibilité électrique moléculaire indique l'acidité du derivé acétylique.

1. Combinaison de M.M. Schiff et Monsacchi. Pour $v = 64$ fut trouvé $\mu_{64} = 0.618$ à 25° (la conductibilité très petite de l'eau en est soustraite). La petitesse de μ indique que cette combinaison est fort peu dissociée.

2. Dérivé acétylique : pour $v = 76.6$ fut trouvé $\mu_{76.6} = 16.37$ (temp. 25°). On voit que la conductibilité moléculaire μ s'est beaucoup accrue par l'introduction du groupe acétyle.

Au contraire, la formule de structure $CO_2H . C \begin{cases} AzOH \\ AzH_2 \end{cases}$ est parfaitement en accord avec les propriétés de la combinaison de M.M. Schiff et Monsacchi. Elle explique, comme celle qu'ils donnent, que le corps donne de l'acide oxalique, de l'ammoniaque et de l'hydroxylamine en l'évaporant sur le bain-marie avec de l'acide chlorhydrique. Elle rend compte de ce que la combinaison donne la réaction des amidoximes (voyez le tableau), et elle indique les propriétés acides des dérivés acyliques. C'est seulement la formation de ce corps, l'action de l'hydroxylamine sur l'oxaméthane $CO AzH_2 . CO . OC_2H_5$, qui paraît mieux expliquée par la formule $CO AzH_2 . CO . AzHOH$. Cependant, les savants nommés insistent sur le fait que, pour préparer leur combinaison, il faut employer un excès d'hydroxylamine (deux molécules sur une mol. d'oxaméthane). En acceptant la

formule $CO_2H.C\begin{cases}AzOH\\AzH_2\end{cases}$ cet excès est bien explicable, parce qu'il aura dû saponifier l'oxaméthane; tandis que la formule de M.M. Schiff et Monsacchi n'en fait pas entrevoir la nécessité.

Or, cette même formule de structure explique aussi les propriétés de l'oxalène-monoamidoxime. Ce corps donne en effet la réaction des amidoximes; en le chauffant avec un acide dilué il se forme aussi de l'acide oxalique, de l'ammoniaque et de l'hydroxylamine. Quand on ajoute encore son mode de formation (de l'oxalène-diamidoxime) et sa décomposition en CO_2 et cyanamide (sur laquelle je reviendrai ci-dessous) il semble très vraisemblable que l'oxalène-monoamidoxime a aussi la structure $CO_2H.C\begin{cases}AzOH\\AzH_2\end{cases}$, déjà proposée par moi (ce Recueil XIII 84).

Ceci posé, il faut admettre l'un des deux: ou les combinaisons sont polymères, ou il y a ici un cas de stéréoisomérie.

Le première supposition peut être rendue invraisemblable de la manière suivante. Avec le dérivé acétylique du corps de M.M. Schiff et Monsacchi on peut faire une détermination cryoscopique de son poids moléculaire.

0.1589 gr. de matière, dissous dans 16.86 gr. d'acide acétique glacial, ont donné un abaissement du point de congélation de 0°.250.

Poids moléculaire trouvé	Calc. p. $C_2H_3Az_2O_3.C_2H_3O$
147	146

Quant à l'oxalène-monoamidoxime, la détermination directe de son poids moléculaire semble impossible. En effet, ce corps n'est pas volatil et ne se dissout suffisamment que dans l'eau à son point d'ébullition; mais dans cette solution bouillante, la combinaison pure est assez rapidement décomposée avec formation de produits bruns. Il fallut donc avoir recours à une voie moins directe. Pour cela j'ai fait la détermination du poids moléculaire de la dibenzoyl-oxalène-diamidoxime avec le résultat suivant:

0.1068 gr., dissous dans 15.95 gr. de phénol, ont donné un abaissement du point de congélation de 0°.200.

Poids moléculaire trouvé	Calc. p. $[C(AzO.C_7H_6O).AzH_2]_2$
250	326

Quoique le chiffre trouvé s'écarte un peu trop du chiffre théorique (la matière ne se dissolvait que peu dans le phénol), il est cependant certain, que le poids moléculaire ne soit pas le double de 326. En faisant la supposition très vraisemblable, que l'oxalène-monoamidoxime ne se polymérise pas dans sa formation de l'oxalène-diamidoxime, on aboutit à la formule simple $CO_2H.C\begin{cases}AzOH\\AzH_2\end{cases}$ pour ce composé.

Il ne reste alors qu'à admettre que les deux combinaisons soient stéréoisomères. On voit en effet, que deux stéréoisomères sont possibles:

$$\begin{array}{c} HO_2C-C-AzH_2 \\ \| \\ HO-Az \end{array} \qquad \begin{array}{c} HO_2C-C-AzH_2 \\ \| \\ Az-OH \end{array}$$

syn-oxalène-monoamidoxime. anti-oxalèné-monoamidoxime.

Il se présente ici une difficulté; c'est que je n'ai pas réussi à transformer une combinaison dans l'autre, malgré maintes tentatives. Jusqu'ici avec tous les stéréoisomères de l'azote cette transformation pouvait être exécutée. Cependant, il me semble préférable d'admettre que c'est par hasard que je n'ai pas rencontré les conditions de cette transformation, que de rejeter ces formules stéréoisomériques. Car d'abord la même structure $CO_2H.C\begin{cases}AzOH\\AzH_2\end{cases}$ semble suffisamment prouvée pour les deux isomères; il faudrait donc déjà pour cette raison avoir recours à une explication stéréochimique de leur isomérie; mais encore, les produits de décomposition des deux isomères sont parfaitement en accord avec ces formules, comme il va être démontré.

On a déjà mentionné que l'oxalène-monoamidoxime que

j'ai décrite se décompose sous l'action de l'anhydride acétique en cyanamide, CO_2 et H_2O. La formule syn rend compte de ce procès:

$$\begin{array}{l} H\,\boxed{O_2C}\,-C-AzH_2 \\ \qquad\quad\;\; \| \\ \quad HO\,|\,-Az \end{array} = H_2O + CO_2 + \underset{\underset{Az}{|||}}{C}-AzH_2$$

La combinaison de M.M. Schiff et Monsacchi peut être chauffée à 105—110° sans changement appréciable; cependant après quelques heures elle se décompose brusquement. Les produits principaux de cette réaction sont le dioxyde de carbone et l'urée. Comme produits accessoires on trouve très peu d'eau et très peu d'un corps d'aspect amorphe, se dissolvant assez difficilement dans de l'eau froide. L'urée fut reconnue par son point de fusion (132°), à ce qu'elle devient solide à une plus haute température, par sa grande solubilité dans l'eau, et par son nitrate et son oxalate. La formule anti fait comprendre cette décomposition. Ici le groupe hydroxyle ne peut pas réagir avec le groupe carboxyle; quand il y a développement de CO_2, de

$$\begin{array}{l} H\,\boxed{O_2C}\,-C-AzH_2 \\ \qquad\qquad\;\; \| \\ \qquad\;\; AzOH \end{array} \quad \text{il reste} \quad \begin{array}{l} H-C-AzH_2 \\ \qquad\;\; \| \\ \qquad\;\; AzOH \end{array}$$

on entrevoit la possibilité que dans le moment de la décomposition brusque ce groupement instable se transforme en urée. On a donc:

$$\begin{array}{l} HO_2C-C-AzH_2 \\ \qquad\quad\;\; \| \\ \quad HO-Az \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} HO_2C-C-AzH_2 \\ \qquad\quad\;\; \| \\ \qquad\;\; Az.OH \end{array}$$

corps syn; décrit par moi. — corps anti; décrit par M.M. Schiff et Monsacchi.

Considérons encore les conductibilités moléculaires. Par le voisinage de OH et CO_2H, cette constante devra être plus grande dans le corps syn que pour le corps anti où ces groupes sont éloignés l'un de l'autre. C'est ainsi que pour l'acide maléique μ est plus grand que pour l'acide fumarique

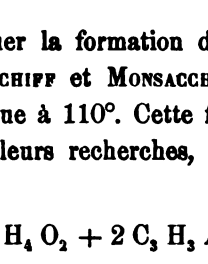
($\mu_{32} = 168$ pour le premier, $\mu_{32} = 56.4$ pour le second; temp. 25°). C'est ce que l'expérience donne aussi dans ce cas:

A 25° μ_{64} fut trouvé pour le corps anti $= 0.618$
" " μ_{64} " " " " " syn $= 9.082$.

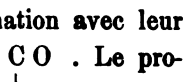
Enfin il reste encore à expliquer la formation de l'acide cyanurique, observée par M.M. Schiff et Monsacchi, quand ils chauffèrent leur dérivé acétylique à 110°. Cette formation est à peu près quantitative selon leurs recherches, et a lieu selon l'équation:

$$3\,C_2H_3Az_2O_3 . C_2H_3O = 3\,C_2H_4O_2 + 2\,C_3H_3Az_3O_3.$$

Les savants nommés expliquent cette formation avec leur formule de la manière suivante:



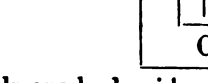
. Le produit primaire serait donc l'oxalmono-hydrazide



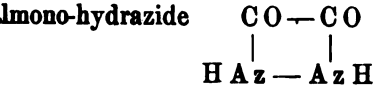
(qu'ils ne purent pas isoler), et qui se transforme en acide cyanurique.

D'après le formule

proposée ci-dessus, la formation de cet acide peut être expliquée ainsi: le dérivé acétylique

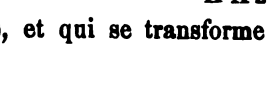


se transforme en son stéréoisomère qui subit la transposition intramoléculaire de M. Beckmann:



;

la perte d'acide acétique donne



d'où l'on conçoit facilement la formation de l'acide cyanurique.

J'ai tâché de donner à cette explication un appui expérimental, en recherchant si le dérivé acétylique est encore de la forme anti, ou s'il est déjà de la forme syn. Quand on le dissout à froid dans la potasse alcoolique, on obtient cependant en acidulant la forme anti, parce qu'elle se colore en rouge brun avec le sesquichlorure de fer, et parce qu'elle se dissout sans effervescence dans l'anhydride acétique.

Groningue, Avril 1896.

Laboratoire de l'Université.

Note sur la préparation du phénylacétylène,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

Dans les Berichte 20, p. 3080 j'ai décrit une méthode pour préparer la substance nommée, en partant de l'acide phénylpropiolique; on chauffe simplement cet acide avec du phénol. Cette méthode, quoique facile, ne donne qu'un rendement insuffisant; 10 gr. d'acide donnaient 2.5 gr. de phénylacétylène. Aussi est-il nécessaire d'employer un phénol bien exempt d'eau, parce que dans le cas contraire il se forme beaucoup d'acétophénone. Les recherches de M. CAZENEUVE [1]) sur la décomposition des acides-phénol qui développent de l'acide carbonique en les chauffant avec de l'aniline firent soupçonner, que l'acide phénylpropiolique serait plus facilement décomposé en le chauffant avec l'aniline, qu'avec le phénol. L'expérience (exécutée par M. BOËSEKEN) a pleinement confirmé cette prévision. 3.5 gr. d'acide phénylpropiolique furent dissous dans 15 c.M^3. d'aniline et lentement distillés; un développement régulier de CO_2 put être constaté. Quand celui-ci cessa, la liqueur distillée fut versée dans un excès d'acide chlorhydrique dilué, et la matière huileuse qui ne s'était pas dissoute fut reprise par l'éther. En l'évaporant, on obtint 2 gr. d'une matière ayant les

---

[1]) Bl. (3), 15, 72.

propriétés et le point d'ébullition du phénylacétylène. Le rendement théorique serait 2.4 gr. Cette méthode pour préparer la dite combinaison semble pour le moment la plus avantageuse, car l'acide phénylpropiolique n'est pas difficile à se procurer.

Groningue, Mai 1896.

Laboratoire de l'Université.

Notices sur les fulminates,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

Dans le cours de mes recherches sur le fulminate de mercure, communiquées il y a quelques années dans ce Recueil et dans les Berichte, j'ai fait encore quelques observations qui n'ont par encore été publiées. Les voici.

Solubilité du fulminate de mercure dans l'eau.

Le fulminate fut dissous dans le cyanure de potassium, précipité par l'acide chlorhydrique et lavé soigneusement. De cette manière on l'obtient parfaitement pur et sous forme de poudre très fine. Après quelques heures on filtra la solution, obtenue par introduction de ce fulminate dans de l'eau, on préleva 50 c.M^3. et on précipita avec de l'hydrogène sulfuré; le sulfure de mercure fut pesé. Quelques heures plus tard l'opération décrite fut répétée avec une autre partie de la même solution.

Température 12°. 50 c.M^3. donnèrent 0.0283 gr. et 0.0290 gr de HgS, ce que correspond à 0.244 et 0.250 m.gr. mol. de fulminate dans 100 c.M^3. de solution ou 0.693 gr. et 0.710 gr. par litre.

Température 49°.0. 50 c.M^3. donnèrent 0.0728 et 0.0711 gr. de HgS, ce qui correspond à 0.628 et 0.612 m.gr. mol. de fulminate dans 100 c.M^3. de solution, ou 1.7835 gr. et 1.7381 gr. par litre.

Solubilité du fulminate d'argent dans l'eau.

Température 13°. 50 c.M^3. d'un solution exigèrent

0.25 c.M³. d'une solution $^1/_{10}$ normale de K C Az S, ce qui correspond à 0.075 gr. de fulminate par litre.

Température 30°.0. 50 c.M³. d'une solution exigèrent 0.6 c.M³. d'une solution $^1/_{10}$ normale de K C Az S, ce qui correspond à 0.180 gr. de fulminate par litre.

Fulminate de soude. M. Nef a insisté sur la ressemblance entre les cyanures métalliques et les fulminates. Voici encore une preuve de cette analogie. Une solution de fulminate de soude, préparée selon Ehrenberg (J. pr. (2) 32, 230), fut évaporée dans un exsiccateur dans une capsule d'argent. Le lendemain des mamelons de cristaux se trouvèrent sur les parois de la capsule. Ils furent lavés avec de l'alcool jusqu'à disparition de la réaction alcaline. Ces cristaux, assez difficilement solubles dans de l'eau, furent le sel double K C Az O . Ag C Az O du fulminate de soude et d'argent. Le fulminate de soude a donc la propriété de dissoudre de l'argent comme les cyanures alcalins.

J'ai encore constaté qu'une solution pure de fulminate de soude a une réaction très alcaline.

Groningue, Juin 1896.

Laboratoire de l'Université.

Note sur la méthode de condensation de M. Claisen,

PAR *M.* J. BOËSEKEN.

La condensation à l'aide de l'éthylate de soude, proposée par M. CLAISEN, a lieu suivant le schéma suivant:

$$R.C\begin{cases}\boxed{\begin{matrix}OC_2H_5 & H\\ OC_2H_5 & H\end{matrix}}\\ ONa\end{cases} + CH.COR'.$$

produit d'addition primaire

La condensation ne sera donc possible que quand un corps, ayant un groupe $CH_2 - CO$ agit sur le produit d'addition primaire. Conformément à cette vue, l'éther isobutylique ne se condense pas sous l'influence de l'alcoolate de soude.

La théorie de ce procès ne semble au contraire pas s'opposer à la possibilité d'une condensation d'éthers acétiques substitués $R.CH_2.CO_2C_2H_5$, $R_2.CH.CO_2C_2H_5$ ou $R_3.C.CO_2C_2H_5$ avec l'éther acétique; p. e:

$$R_3.C - C\begin{cases}\boxed{\begin{matrix}OC_2H_5 & H\\ OC_2H_5 & H\end{matrix}}\\ ONa\end{cases} + CH.CO_2C_2H_5.$$

M. le professeur HOLLEMAN me conseilla de rechercher, à quel degré les éthers nommés sont susceptibles de la condensation. Le résultat de cette étude est, que la combi-

naison n'a lieu dans aucun cas dans une proportion autre que minime. J'ai employé les éthers méthylacétique (propionique) et phenylacétique, diméthylacétique (isobutyrique), et triméthylacétylique qui furent mis en contact avec l'alcoolate et l'éther acétique; seulement dans le cas de l'éther phénylacétique et propionique une très petite quantité du produit de condensation désiré put être isolé.

En additionnant 1 at. de sodium ou 1 mol. de l'éthylate de ce métal à un mélange équimoléculaire de deux éthers, la supposition la plus naturelle serait qu'il y aura participation; mais alors il serait nécessaire qu'il y aurait condensation. Quand celle-ci n'a pas lieu, on ne peut que supposer que l'éther acétylique prend tout l'éthylate. Il faut donc admettre une influence de nature stéréochimique qui empêche la formation des produits d'addition primaires des éthers acétyliques substitués.

Voici les détails expérimentaux. La condensation fut essayée suivant quatre méthodes.

1) Le mélange des éthers fut chauffé au réfrigérant ascendant pendant 18 heures avec la quantité calculée d'éthylate de soude sec, soit 1 mol. sur 1 mol. de chacun des éthers; l'éther acétique fut pris en petit excès. Il n'y eut que formation d'une petite quantité d'éther acétylacétique (point d'ébullition trouvé de 179—181°; cet éther bout à 180°).

2) Dans le mélange des poids moléculaires égaux des éthers on introduisit la quantité calculée de sodium (1 atome), et on fit bouillir jusqu'à ce que le métal ne fût plus attaqué. De 7 gr. de sodium 3.8 gr. (c'est-à-dire un peu plus que la moitié) n'étaient pas entrés en réaction. Le produit de la réaction fut principalement de l'éther acétylacétique en une quantité de plus de 90 pour cent du poids théorique; les éthers des acides acétiques substitués n'étaient pas entrés en réaction.

3) L'éthylate de sodium, dissous dans un excès d'alcool absolu, fut introduit dans un mélange des éthers. Le résultat fut le même; il n'y eut pas de condensation notable.

4) Avec le mélange des éthers triméthylacétique et acétique j'ai encore essayé d'obtenir une condensation, en les chauffant pendant quelques heures dans le bain-marie avec de l'éthylate de soude sec dans un tube scellé; mais aussi avec cette disposition point de condensation ne fut obtenue. Une partie des éthers fut saponifiée.

J'ai déjà mentionné que le mélange des éthers phénylacétique et acétique donnait un produit de condensation; cependant le rendement était très faible. De 200 gr. de phénylacétate d'éthyle on n'obtint que quelques gouttes d'une liqueur, bouillant au-dessus de 160° à une pression de 25 m.M. de mercure; dans ce produit on peut donc supposer le phénylacétylacétate d'éthyle [1]).

Un peu plus grande fut la quantité obtenue par l'action de l'éthylate sur le mélange des éthers propionique et acétique. En employant 200 gr. d'acide propionique, j'ai obtenu environ 4 gr. d'un produit distillant à 192°, qui donnait par l'analyse les chiffres suivants:

0.3016 gr. donnèrent 0.2316 gr. H_2O et 0.6480 gr. CO_2.

	Trouvé	calc. p. $C_7H_{12}O_3$
C	58.6	58.3
H	8.4	8.3

Ce corps peut être l'éther propionylacétique

$$CH_3 . CH_2 . CO . CH_2 . CO_2 C_2 H_5$$

---

[1]) Une fois, le mélange de ces éthers avec l'éthylate de soude avait été laissé en repos durant quelques mois. Après des lavages avec de l'eau, de l'acide acétique très dilué et du carbonate de soude très dilué, la liqueur obtenue fut fractionnée. La plus grande partie était de l'éther phénylacétique intact; une petite fraction passa de 210—215° à 30 m.M. de mercure. Cette liqueur était insoluble dans les alcalis et ne fut pas attaquée par du sodium. En la faisant bouillir longtemps avec de la potasse caustique alcoolique on obtint de l'acide phénylacétique. Les analyses donnèrent: C 86.6, 85.6, 86.3.
H 7.4, 7.1, 7.2.

ou l'éther méthylacétylacétique $CH_3.CO.\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CO_2C_2H_5$;

pour décider entre ces deux formules, j'en ai fait le dérivé méthylique.

Dans le premier cas ce dérivé devait être encore soluble dans l'alcali caustique; quand la seconde formule était juste, ce dérivé serait insoluble dans cette matière. Le résultat de deux expériences fut, que j'ai obtenu un liquide, se dissolvant partiellement dans l'alcali caustique. Il faut donc supposer que le corps analysé soit un mélange des deux combinaisons nommées (peut-être avec un peu de propionylpropionate d'éthyle à cause du chiffre un peu élevé pour le carbone). Les analyses du produit méthylé donnèrent les résultats suivants.

I. 0.3062 gr. donnèrent 0.2430 gr. H_2O et 0,6721 gr. CO_2
II. 0.2980 — „ 0.2349 gr. H_2O „ 0.6442 „ CO_2

	Trouvé I.	Trouvé II.	calc. p. $C_7H_{12}O_3$	calc. p. $C_8H_{14}O_3$
C	59.9	59.0	58.3	60.7
H	8.8	8.8	8.3	8.8

Ils indiquent que l'on a affaire avec un mélange du produit original et de son dérivé monométhylé.

Groningue, Avril 1896.

Laboratoire de l'Université.

L'action des alcalis sur les nitramines aliphatiques neutres,

PAR *M.M.* A. P. N. FRANCHIMONT ET H. VAN ERP.

En 1893 déjà M. VAN ERP a dûment constaté que les nitramines aliphatiques neutres produisent de l'acide azoteux, lorsqu'on les décompose par une lessive aqueuse de potasse caustique; du moins elles donnent un acide qui, dans une solution aqueuse d'iodure de potassium, acidulée par l'acide acétique, produit une abondante séparation d'iode. Il publia ce résultat d'abord dans sa thèse (Juillet 1894), puis dans ce Recueil T. XIV, p. 49 et suiv. En continuant ensemble les recherches sur les nitramines, dont nous avons rendu compte [1]) il y a quelque temps, nous avons vérifié ce fait sur plusieurs exemples; il est donc suffisamment établi. Seulement on peut l'expliquer de différentes manières, ainsi qu'on peut le voir dans les mémoires cités ci-dessus, ce Rec. T. XIV, p. 53 et 54 et p. 238 et 239.

Une des explications proposées par M. VAN ERP disait qu'elles se scinderaient en acide azoteux et une imine, p. e. $CH_2 = Az . C_4H_9$, pour laquelle il faudrait alors admettre un dédoublement, après addition d'eau, en aldéhyde formique et amine primaire, ce qui, selon les recherches de M. BERG, parut peu probable en solution alcaline. Plus tard cependant, lorsque la production d'une aldéhyde fut démontrée par nous, [2]) cette explication gagna en probabilité.

---

[1]) Ce Rec. T. XIV, p. 235 et suiv.

[2]) Ibid., p. 248.

Enfin, lorsque dans d'autres recherches nous eûmes observé quelques dérivés de nitramines qui se décomposent déjà à froid par l'eau de baryte avec production d'acide azoteux, et quelques autres qui ne le font pas, nous crûmes avoir trouvé une indication, et c'est pourquoi nous avons tâché de fournir des preuves expérimentales à l'appui de cette manière d'envisager l'action des alcalis sur les nitramines neutres en général.

Voici d'abord les observations dont il s'agissait.

En 1888 [1]) la nitramino-acétamide $\begin{array}{l} CH_2 . AzH . AzO_2 \\ | \\ CO . AzH_2 \end{array}$ avait été obtenue par ébullition avec de l'eau de la nitrohydantoïne $\begin{array}{l} CH_2 - AzAzO_2, \\ | \quad\quad >CO \\ CO . AzH \end{array}$ qui se décompose en dégageant de l'acide carbonique.

Or, comme la nitrohydantoïne est obtenue en quantité théorique, lorsqu'on dissout l'hydantoïne dans l'acide azotique réel et qu'on fait évaporer cette solution soit à froid sous une cloche sur la chaux, soit à chaud au bain-marie, et qu'on avait cru remarquer autrefois que ce corps, qui a une réaction acide, forme des dérivés métalliques, il semblait qu'en le traitant avec l'eau de baryte, on pourrait obtenir l'acide nitramino-acétique, inconnu alors [2]), dont nous avions intérêt à connaître les propriétés.

Sachant du reste que la méthylnitramine n'est que très difficilement attaquée par les alcalis, et surtout que son sel barytique est très stable, nous croyions pouvoir réussir facilement dans cette décomposition qui devait fournir le dérivé barytique de l'acide nitramino-acétique.

La nitrohydantoïne en effet se dissout immédiatement à froid dans l'eau de baryte, et après quelques instants la

---

[1]) Ce Rec. T. VII, p. 238 et 239.

[2]) Préparé depuis par M.M. A. Hantzsch et Metcalf. Correspondance particulière.

solution d'abord limpide se trouble; mais elle donna ensuite la réaction dont nous nous étions toujours servi pour démontrer la présence de l'acide azoteux, c'est à dire la séparation d'iode d'une solution d'iodure de potassium après addition d'acide acétique. Une solution de la nitrohydantoïne elle-même dans l'eau ne la donnait point; il fallait l'addition préalable d'un alcali quelconque.

Nous n'avons pas encore complètement étudié les autres produits de la réaction, mais nous avons essayé la même réaction avec quelques autres nitramines et d'abord avec quelques dérivés de l'hydantoïne. C'est alors que nous avons trouvé que la nitrométhylhydantoïne $\begin{array}{l} CH_2 . Az . AzO_2 \\ | \quad\quad >CO \\ CO . AzCH_3 \end{array}$ et la nitrolactylurée $\begin{array}{l} CH_3 . CH . Az . AzO_2 \\ | \quad\quad >CO \\ CO . AzH \end{array}$ se comportent comme la nitrohydantoïne, c'est à dire qu'elles fournissent de l'acide azoteux après dissolution à froid dans l'eau de baryte, mais non avant, tandis que la nitro-acétonylurée $\begin{array}{l} (CH_3)_2 C \ . \ Az . AzO_2 \\ | \quad\quad >CO \\ CO . AzH \end{array}$ ne le fait pas même après ébullition avec l'eau de baryte.

Il paraît donc que, pour produire l'acide azoteux, il faut un atome d'hydrogène lié à l'atome de carbone immédiatement attaché à l'azote du groupement nitramine. La facile production à froid semble être causée par le groupe CO qui se trouve lié à ce même atome de carbone, car tandis qu'elle a encore lieu avec la nitramino-acétamide, elle n'a pas été observée avec l'éthylène dinitro-urée $\begin{array}{l} CH_2 - Az - AzO_2 \\ | \quad\quad >CO \\ CH_2 - Az - AzO_2 \end{array}$ ni avec le dinitroglycolurile et quelques autres.

Nous n'avons pas perdu de vue la possibilité d'une isomérisation de la nitrohydantoïne sous l'influence de l'alcali, ou la production d'un corps donnant la réaction que nous avons employée pour la recherche de l'acide azoteux. C'est

pourquoi nous avons tâché de doser l'acide azoteux, ce qui n'est pas commode en présence des produits organiques azotés (dérivés de l'ammoniaque) qui se forment en même temps et aussi, peut-être à cause de cela, n'avons-nous pas réussi à trouver la quantité calculée. Cependant, si c'était une isomérisation, il n'eût pas été impossible qu'en ajoutant de nouveau un acide à la solution alcaline, le corps primitif, la nitrohydantoïne, pût se reformer. En effet, le dosage de l'acide azoteux nous apprit qu'il disparaissait presque après quelque temps dans la solution acide, mais si de nouveau la nitrohydantoïne se fut formée, il aurait fallu par addition d'alcali réobtenir l'acide azoteux, ce qui n'était pas le cas; nous en avons conclu qu'il s'était détruit en réagissant sur les autres produits et que nous pouvions laisser de côté la question d'isomérisation. En outre la solution de la nitrohydantoïne dans l'eau de baryte donne plusieurs autres réactions qu'on emploie souvent pour la recherche de l'acide azoteux, p. e. avec l'acide sulfanilique et la β-naphtylamine, avec la métaphénylènediamine et les trois réactions indiquées récemment par M. Denigès [1]). Nous les avons comparées à celles que fournit une solution d'un demi-gramme de nitrite de sodium dans un litre d'eau, sans observer de différences notables. Donc la production d'acide azoteux, dans le traitement à froid de la nitrohydantoïne avec l'eau de baryte, nous semble démontrée aussi clairement que possible.

Si les nitramines neutres se décomposent d'une façon analogue dans le chauffage avec une lessive caustique, il doit se produire à côté de l'acide azoteux une imine, et puisqu'on trouve une amine primaire et une aldéhyde (ou l'acide correspondant) il faudrait que cette imine pût se décomposer en amine et en aldéhyde par l'action de la lessive. Cette propriété des imines n'était pas connue et semblait au premier abord en contradiction avec le peu qu'on sait jusqu'ici sur ces corps. Nous avons cru devoir la vérifier;

[1]) Journ. de Pharm. et de Chimie (6) T. 2, p. 289.

pour cela, comme nous avions opéré le plus souvent avec la méthylbutylnitramine, nous avons dû préparer la butyleméthylène-imine $H_2C = Az . C_4H_9$ qu'elle pourrait donner, et qui n'était pas décrite encore. Dans sa préparation nous avons suivi les indications de M. Louis Henry [1]).

La butylamine normale, dissoute dans un volume d'eau égal au sien, fut ajoutée à une solution aqueuse de méthanal (de 40 p. 100) refroidie; sur une molécule d'amine nous avons employé une molécule de méthanal. La couche huileuse qui surnagea fut séparée et séchée avec du carbonate de potassium fondu. Elle constitue très probablement l'alcool butylaminométhylique $C_4H_9 . AzH . CH_2OH$. C'est un liquide incolore, épais, d'un poids spécifique de 0.8860 à 15°, d'une odeur rappelant à la fois celle de l'amine et celle de l'aldéhyde formique. Un dosage d'azote fournit le résultat suivant: 0.2191 gr. donnèrent 27 c. c. d'azote à 17° et sous une pression de 775 m.m. réduite à 0°; donc trouvé 14.51 p. 100 d'Az, calculé 13.59 p. 100. Il ne se laisse pas distiller sans décomposition, même sous une pression de 11 m.m. Il fut versé sur de la potasse caustique en petits morceaux, et après plusieurs heures de contact on distilla le liquide. C'est ainsi que nous avons obtenu un liquide incolore, épais, d'une faible odeur d'amine, peu ou non soluble dans l'eau, se mêlant avec les dissolvants organiques ordinaires tels que l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc., distillable avec les vapeurs d'eau. Il ne se laisse pas distiller sans décomposition sous la pression ordinaire. Sous une pression de 10—12 m.m. il distille, mais difficilement encore, entre 146° et 149°, le bain étant de 180°—190°. Son poids spécifique est de 0.8772 à 15°. L'analyse élémentaire fournit les résultats suivants: 0.2293 gr. donnèrent 0.5895 gr. CO_2 et 0.2725 gr. H_2O; 0.2259 gr. donnèrent 32.6 c. c. d'Az à 19° et 770 m.m. à 0°. Donc trouvé C 70.12 p. 100, H 13.17

---

[1]) Bullet. de l'Acad. R. de Belgique. 3e Sér. T. XXVI N°. 8 (5 Août 1893), XXVIII N°. 11 (1894) et XXIX N°. 4 (Avril 1895).

p. 100, Az 16.77 p. 100; calculé C 70.58, H 12.94, Az 16.47.

C'est donc bien la butyle-méthylène-imine cherchée, homologue de l'éthyle-méthylène imine et de la propylemé-thylène-imine que M. Louis Henry a fait connaître.

Pour d'autres recherches dont nous rendrons compte plus tard, nous en avons examiné quelques propriétés; les voici.

La butyle-méthylène-imine semble pouvoir se combiner à froid avec l'acide sulfurique, car si une solution de l'imine dans le chloroforme est agitée avec de l'acide sulfurique concentré, le chloroforme perd l'imine, tandis que l'acide sulfurique, dilué avec de l'eau et chauffé, sent fortement le méthanal, produit de dédoublement de l'imine sous l'influence d'acides dilués. Une solution de l'imine dans l'acide sulfurique fort, abandonnée à elle-même pendant quelque temps, puis versée avec précaution sur de la glace et neutralisée par de la potasse en évitant toute élévation de température, cède à de l'éther, avec lequel elle est agitée, l'imine qui n'a pas été décomposée.

L'imine (1 gr.), dissoute à froid dans de l'acide sulfurique (25 c. c.) contenant du sulfate acide de nitrosyle, n'a dégagé aucune trace de gaz dans l'espace de 24 heures. Le liquide examiné dans un nitromètre de Lunge avant l'addition de l'imine et puis après, le jour suivant, a fourni le même volume d'oxyde d'azote, par l'agitation avec le mercure, à savoir 29.9 c. c. par centimètre cube d'acide. Le sulfate acide de nitrosyle est donc aussi sans action sur la butyle-méthylène-imine. Après avoir traité la quantité totale de la solution susdite avec du mercure, on y a fait passer un courant d'acide carbonique pour chasser l'oxyde d'azote dissous, ensuite on l'a versée prudemment sur de la glace, filtrée et saturée de potasse jusqu'à réaction alcaline en évitant autant que possible un dégagement de chaleur. Quoique dans cette dernière opération il se formât une assez grande quantité de mercure réduit, on a pu néanmoins en retirer une partie de l'imine. L'imine produit dans une solution du sublimé corrosif un précipité blanc, mais il peut se séparer

aussi un peu de mercure. Dans une solution d'azotate d'argent la butyle-méthylèneimine produit d'abord un précipité jaune, qui brunit presque immédiatement et dépose ensuite un miroir argentique. Elle réduit immédiatement à froid l'hydroxyde d'argent humide. Dans le chlorure ferrique et dans le sulfate de cuivre elle précipite les hydroxydes; toutes ces solutions sentent après peu de temps, même à froid, le méthanal. L'acide oxalique en solution éthérée fournit une combinaison insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau et l'alcool, mais peu stable. La butyle-méthylène-imine se combine aussi avec l'acide picrique en solution éthérée. Elle ne réduit pas ou presque pas la liqueur de Féhling, même à chaud. Elle se combine immédiatement au brome et à l'iode; le dernier produit qui est cristallisé et incolore est insoluble dans l'eau et dans l'éther, très soluble dans le chloroforme. Il n'a pas encore été analysé.

Réduite par le sodium en solution alcoolique bouillante la butyle-méthylène-imine a fourni un mélange d'amines contenant: 1°. la butylamine primaire, reconnue par son chloroplatinate qui laissait après chauffage 34.86 p. 100 de Pt, tandis que la théorie exige 34.99 p. 100; 2°. une amine secondaire, probablement la butyle-méthylamine, qui fournit par l'azotite de sodium et l'acide chlorhydrique une huile jaunâtre d'odeur de menthe qui, séparée et réduite par la poudre de zinc et l'acide acétique, donna un liquide fortement réducteur, probablement la méthylbutylhydrazine que nous avons fait connaître il y a quelque temps. La production de butylamine, dans la réduction de la butyle-méthylène-imine par le sodium et l'alcool, semble déjà indiquer que l'imine est décomposée par les alcalis.

Enfin nous avons chauffé 1 gr. de l'imine avec 2 gr. de potasse caustique et 15 gr. d'eau en tube clos à 150° pendant 6 heures. Le tube s'ouvrit sous pression interne; son contenu, sur lequel nageait une petite couche d'une huile jaunâtre, sentit fortement l'amine. On l'a distillé, en recueillant ce qui passait dans l'acide chlorhydrique. Le résidu fut acidulé par l'acide sulfurique et distillé de nouveau; ce

qui passait alors était acide; il fut exactement neutralisé par de la potasse pure et donna alors très nettement, et sans laisser aucun doute, les réactions de l'acide formique avec l'azotate d'argent et avec le sublimé corrosif. La solution chlorhydrique fut d'abord distillée, puis évaporée à siccité; le résidu avait un poids de 1.3 gr. Ce qui passait produisit, mais très faiblement, une coloration dans la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux, et contenait donc un peu de méthanal. Les 1.3 gr. de chlorhydrate furent dissous dans le chloroforme, puis, après évaporation de celui-ci, transformés en chloroplatinate. Ce chloroplatinate contint 35.04 p. 100 de platine; c'est donc la butylamine dont le chloroplatinate exige 34.99 p. 100 de Pt.

Par cette expérience il nous semble assez bien démontré que la butyle-méthylène-imine se dédouble par le chauffage avec une lessive potassique, sinon totalement du moins en grande partie, en butylamine et en aldéhyde formique qui, par l'alcali, est transformée en acide formique.

D'après les expériences, décrites dans ce qui précède, il nous semble qu'on a le droit d'admettre et même qu'on ne sera pas loin de la vérité en admettant, que par le chauffage avec des lessives caustiques les nitramines aliphatiques neutres se dédoublent en acide azoteux et une imine. Cette dernière cependant est transformée partiellement par les alcalis en amine primaire et une aldéhyde qui, à son tour, subit l'action de l'alcali et passe en partie à l'état d'acide. Tout ceci est conforme aux faits observés. Dans le cas des nitramines aliphatiques mixtes, contenant le groupe CH_3, c'est le méthanal et l'acide formique qui se forment, à côté de l'amine primaire de l'alkyle le plus riche en carbone (règle de M. VAN ERP [1]). Avec les nitramines mixtes, contenant un radical aromatique, p. e. le benzyle, c'est l'inverse qui a lieu [2]).

---

[1]) Ce Rec. T. XIV, p. 53. [2]) Ce Rec. T. XIV, p. 243.

Le point principal dans la manière d'envisager l'action des alcalis sur les nitramines aliphatiques neutres, que nous avons tâchée de préconiser ici, c'est le dédoublement en acide azoteux et imine, ou en d'autres termes la production directe de l'acide azoteux aux dépens d'un atome d'hydrogène d'un des alkyles, analogue à ce qui se passe avec la nitrohydantoïne. Nous n'avons pu le vérifier de la même façon; pour cela il faudrait connaître p. e. la nitramine dibutylique tertiaire $\{(C H_3)_3 C\}_2 . A z . A z O_2$, et comme on le sait on n'a pas même réussi jusqu'ici à obtenir la nitramine butylique tertiaire $(C H_3)_3 C . A z H . A z O_2$ [1]). Aussi pourrait-on se demander si l'existence, ou la possibilité de les préparer, ne dépend pas de la présence de cet atome d'hydrogène.

Avant les observations avec la nitrohydantoïne et ses dérivés méthyliques surtout, mais aussi après, nous ne nous sommes pas caché que la réaction des alcalis sur les nitramines aliphatiques neutres pourrait consister en la formation directe de nitrite potassique et d'une dialkylhydroxylamine, pour laquelle il faudrait admettre alors une décomposition en imine et en eau, ou une transformation intramoléculaire en aldéhyde et amine primaire. Dans l'action de l'acide sulfurique concentré sur les mêmes nitramines, que nous continuons encore toujours à étudier, et qui semble consister en formation de sulfate acide de nitrosyle (ou acide nitrosulfureux) $A z O_2 . S O_3 H$ et? la même question se présente. Pour la résoudre il faut d'abord connaître cette sorte de dérivés de l'hydroxylamine; mais jusqu'ici nous n'avons pas réussi dans leur préparation. Aussi longtemps qu'on ne les connaît pas, et qu'on ne sait pas s'ils donnent avec les alcalis l'aldéhyde et l'amine primaire ou l'imine et de l'eau, il nous semble plus prudent de ne pas s'en servir pour l'explication de la réaction étudiée.

Leide 25 Juin 1896.

---

[1]) Ce Rec. T. XIV, p. 26.

L'hydrazine libre I,

PAR *M.* C. A. LOBRY DE BRUYN.

Dans une note antérieure [1]) j'ai donné une communication provisoire sur la préparation et quelques propriétés de l'hydrazine (diamide) libre, inconnue jusqu'ici. Je me suis occupé depuis de l'étude ultérieure de cette base intéressante; quoique cette étude ne soit pas encore achevée, je ne veux plus retarder la publication des résultats obtenus jusqu'ici.

On peut préparer l'hydrazine libre par deux méthodes différentes; d'abord en appliquant la méthode qui m'a conduit à la découverte de l'hydroxylamine libre, c'est à dire en décomposant le sel $Az_2H_4 . HCl$, dissout dans l'alcool méthylique, au moyen de la quantité équivalente de méthylate de sodium (donc dans un milieu exempt d'eau) et en distillant ensuite l'alcool, en second lieu en déshydratant l'hydrate d'hydrazine au moyen d'oxyde de barium.

Après avoir trouvé que la préparation de l'hydrate d'hydrazine peut se faire au moyen des appareils ordinaires en verre, et ne demande pas un appareil spécial en argent, comme l'avait indiqué M. CURTIUS, je donne la préférence à la seconde méthode sur la première. Celle-ci demande la préparation spéciale du sel $Az_2H_4 . HCl$; il faut donc transformer le sulfate au moyen de $BaCl_2$ en $Az_2H_4 . 2HCl$, et ce dernier sel (qui est presque insoluble dans l'alcool

---

[1]) Ce Rec. **13**, 433; **14**, 88, et Acad. R. d'Amsterdam Juin 95.

ylique) en $Az_2H_4.HCl$ par un échauffement de
ıe durée à une température d'environ 150° [1]).
ıici le mode d'opération. 1 k.g. du sulfate, dissous dans
'eau chaude, est décomposé par la quantité équivalente
potasse ou de soude. La solution est distillée d'abord
ı'au moment ou les portions distillées contiennent 1 à 2
)0 d'hydrazine (ce qui se fait le mieux dans un ballon
cuivre étamé); le résidu est additionné d'un même
me d'alcool ordinaire. Le sulfate de potasse précipité est
à la trompe; le liquide est distillé ensuite dans un
ın ordinaire; d'abord on recueille l'alcool, ensuite, jusqu'à
température de 115°, une solution de la base qui est
ionnée de nouveau. Les portions à un point d'ébullition
mum de 115°, réunies, sont fractionnées ensuite à une
sion de 100—150 m.m. Le rendement en hydrate est
satisfaisant.
our préparer la base libre il n'est pas nécessaire d'avoir
drate pur; un peu d'eau ne gêne pas, parce qu'on peut
loyer un excès d'oxyde de barium. Comme l'action de
drate sur l'oxyde donne lieu à un échauffement notable
au début peut dépasser 100°), il faut commencer par
ter l'hydrate par petites portions de 5 c. c. m., et refroidir
allon de temps en temps; c'est pourquoi la déshydratation
100 à 200 c. c. m. demande plusieurs heures. Comme le
ls spécifique de l'oxyde de barium est beaucoup plus
é que celui de l'hydrate (5.0 et 1.66), il faut prendre
de ne remplir le ballon que tout au plus jusqu'à la
tié de son volume. Ainsi, dans une expérience avec
gr. de l'hydrate et 510 gr. d'oxyde de barium, je me
servi d'un ballon d'environ 600 c. c. m. Il faut que ce
un ballon à col long d'environ 50 c.m. qui, à sa partie
érieure, soit courbé rectangulairement; cette partie est le
ı abducteur qui est lié au réfrigérant. On évite ainsi
ıploi d'un bouchon en caoutchouc et son contact avec

J. Pr. Ch. 42, 537.

les vapeurs ascendantes de la base bouillante. L'emploi des bouchons en caoutchouc dans les autres parties de l'appareil n'est pas gênant, si l'on prend soin de pousser les tubes abducteurs aussi loin que possible dans les bouchons. Du reste les bouchons employés quelquefois ne sont presque plus attaqués. Le ballon qui contient le mélange est chauffé ensuite pendant quelques heures dans un bain de glycérine à une température de 110 à 120°. Ceci fait, on distille à une pression de 150 à 100 m.m.; à la fin, pour chasser les dernières parties de la base, on chauffe de temps en temps à une température et à une pression plus élevées. tout en réduisant ensuite la pression jusqu'à 40 à 50 m.m.; il faut cependant avoir soin de ne faire entrer dans l'appareil que de l'hydrogène sec pour éviter une oxydation. On peut chauffer le bain à quelques dizaines de degrés au-dessus du point d'ébullition pour distiller jusqu'à siccité. La base qui peut être recueillie dans un ballon refroidi n'est pas encore pure; elle contient encore 3 à 4 p c. d'eau. Pour l'en débarrasser il faut bouillir la base dans un ballon plus petit, et de la même forme, avec une petite quantité d'oxyde de barium (j'ai pris 50 gr. d'oxyde sur 100 gr. de la base), l'appareil étant rempli d'hydrogène sec. Le col long du ballon sert de réfrigérant à air. Aprés une ébullition d'environ une demi-heure on distille à flamme nue et à pression réduite de 200 à 150 m.m. Les tubes de l'appareil à distillation fractionnée de Brühl contenaient des pipettes à tubes capillaires, closes à la partie supérieure, et remplies d'hydrogène. La distillation finie la base pure fut poussée dans ces pipettes vides par l'hydrogène qui entrait dans 'appareil. De cette façon les pipettes furent remplies sans que la base fût mise en contact avec l'air; deux d'entre elles contenaient de petits thermomètres au moyen desquels le point de fusion fut déterminé.

Pour remplir des petites boules pesées, j'ai opéré de la même façon.

L'analyse démontre que l'hydrazine obtenue de la façon

qui vient d'être décrite est pure. Elle a été faite de la même manière que celle de l'hydroxylamine pure [1]), c'est à dire dans un courant d'acide carbonique sec; la petite boule contenant la base fut brisée après que l'air eut été chassé totalement:

0.1248 gr. ont donné 0.1408 gr. H_2O et 97.5 c. c. m. d'Az à 23°.5 (Barom. 762).

Calculé:	87.5 p. c. d'Az.	Trouvé:	87.9 p. c. d'Az.
	12.5 „ H		12.5 „ H

1.022 gr. titrés avec un acide normal en ont exigé 32.10 c. c. m., ce qui correspond à 100.4 p. 100.

Propriétés physiques. Le point de fusion est de 1°.4; il fut trouvé le même pour la deuxième et la quatrième fraction d'une même préparation. La base reste assez facilement en surfusion; on peut la refroidir de plusieurs degrés au-dessous de zéro sans qu'elle se solidifie.

L'examen cristallographique n'a pas encore été fait; la mesure des angles présentera de grandes difficultés.

Son point d'ébullition, pris dans une atmosphère d'hydrogène sec, est de 56° à 71 m.m., de 113°.5 à 761.5 m.m. et de 134°.6 à 1490 m.m.

Le poids spécifique d $\frac{15°}{15°}$ est de 1.014, donc à peu près le même que celui de l'hydrate; la formation de l'hydrate a lieu par conséquent sans changement notable de volume.

M. Eykman a eu l'obligeance de déterminer l'index de réfraction de l'hydrazine; il m'écrit ce qui suit:

„L'hydrazine a donné les résultats attendus (les indices et le poids spécifique ont été réduits au vide):

	n_β.	n_α.	A.	β-α.
	1.47988	1.46953	1.45693	0.01035
Formule de Gladstone	15.18	14.86	14.46	0.33
„ „ Lorentz	8.99	8.82	8.62	0.17

d = 1.0114 t = 17°.8 M V = 31.64.

---

[1]) Ce Rec. 11, 25.

On en calcule pour le groupe AzH_2:

	γ.	α.	A.	Disp.
Formule de Gladstone	7.59	7.43	7.23	0.16
„ „ Lorenz	4.50	4.41	4.31	0.09

Ces chiffres sont pour ainsi dire identiques à ceux qu'on peut calculer pour ce même groupe, en se servant des données obtenues avec la pentaméthylènediamine [1]), à savoir:

γ.	α.	A.	Disp.
7.58	7.41	7.19	0.17
4.50	4.40	4.29	0.10

La conclusion que j'avais tirée déjà de l'examen (non encore publié) de l'α-diméthylhydrazine, à savoir que la liaison $Az - Az$ ne change en aucune façon la valeur des constantes de l'azote, par conséquent est confirmée par l'étude réfractométrique de l'hydrazine libre."

M. Brühl à qui j'ai envoyé plus tard, sur sa demande, un échantillon de la base libre, a trouvé des résultats qui sont d'accord avec ceux de M. Eykman; il doit encore les publier.

J'ai commencé à étudier thermochimiquement l'hydrazine, en commun avec M. Reicher. Nous nous proposons de publier plus tard les résultats de nos recherches dans une autre note; nous avons trouvé pour la chaleur de dissolution 37.8 k; comme celle de l'hydrate est égale à 19.2 k, l'on a pour $Az_2H_4 . H_2O$ 18.6 k. Par ce nombre on peut réduire à la base libre les valeurs, déterminées déjà pour les sels en partant de l'hydrate.

L'hydrazine se comporte, en ce qui concerne sa solubilité, à peu près comme l'eau et l'hydroxylamine libre. Elle se mélange en toutes proportions avec les alcools méthylique, éthylique, propylique, isobutylique et amylique; elle n'est pourtant que peu soluble ou presque insoluble dans les dissolvants organiques ordinaires.

[1]) Ce Rec. 12, 281.

Elle dissout plusieurs sels comme l'hydroxylamine. J'ai déterminé la solubilité de quelques sels anhydres; comme je n'ai employé qu'un demi c. c. m. environ de la base, il est bien clair que les nombres obtenus ne sont pas aussi exacts qu'à l'ordinaire. Je me suis servi de petits tubes, d'abord remplis d'hydrogène sec, puis vidés et fermés à la lampe. Ils furent d'abord abandonnés à eux-mêmes pendant quelques jours, et secoués de temps en temps, puis mis dans un bain à température connue.

J'ai trouvé que 100 p. d'hydrazine dissolvent à 12°.5 —13°:

12.2	p. de $NaCl$	22.6	p. de $NaAzO_3$
8.15	„ „ KCl	21.7	„ „ $KAzO_3$
56.4	„ „ KBr	81.1	„ „ $Ba(AzO_3)^2$.
135.7	„ „ KJ		

Le $NaCl$ donne lieu à un développement de chaleur assez notable, tout en se dissolvant abondamment; au refroidissement le tout se prend en une masse. Il paraît que l'hydrazine se combine au $NaCl$; la masse cristalline, pressée entre du papier buvard, fondait à l'échauffement et ne contenait qu'environ 40 p. c. de $NaCl$. Les sels ammoniacaux sont décomposés par la base; le H_4AzCl se dissout avec échauffement et dégagement d'ammoniaque gazeuze; au refroidissement le développement d'ammoniaque cesse; il est fort probable qu'il s'agit ici d'une réaction d'équilibre: $Az_2H_4 + H_4AzCl \rightleftarrows H_3Az + Az_2H_4 . HCl$. Le nitrate de plomb se dissout également avec élévation de température; après quelque temps une poudre, apparemment amorphe, se sépare et le tout se prend ensuite en une masse blanche.

En commun avec M. E. Cohen je vais étudier encore la conduite électrolytique de la base libre et de ses solutions salines.

En commençant mes expériences je craignais que l'hydrazine libre ne fût un corps explosif, ou tout au moins une substance peu stable. Cependant je me suis convaincu bientôt qu'il n'en était pas ainsi, et qu'on pouvait chauffer la base jusqu'à 300 ou 350° sans qu'elle fût décomposée perceptiblement. A la température du mercure bouillant la décomposition commence à se faire voir. Cependant un échauffement pendant 8 h. à 360° de quelques gouttes de la base, dans un petit tube d'environ 3 m.m. de diamètre interne, n'engendre qu'une décomposition peu notable; la plupart de la substance était encore présente et 1 à 2 c c. m. de gaz furent recueillis seulement. Et comme l'échauffement dans la vapeur du soufre bouillant m'avait appris qu'après une heure de chauffage une partie notable de la base était encore présente, il me sembla à propos de tâcher de déterminer la température critique de l'hydrazine. Je me suis servi dans ce but de l'appareil de M. Altschul [1]; j'ai trouvé une température (corrigée) de 380°. Cependant cette température est encore un peu trop basse, car dans une seconde expérience avec le même tube j'ai trouvé environ 25° de moins. Ceci démontre que la décomposition commençante exerce déjà une influence notable; aussi ai-je pu recueillir plusieurs c. c. m. d'ammoniaque et d'hydrogène à l'ouverture du tube.

La pression critique de l'hydrazine a été déterminée par M. Bertram B. Boltwood dans le laboratoire de M. Ostwald à Leipsic. M. Bredig a eu l'obligeance de m'envoyer le résultat des expériences faites sous sa direction. M. Boltwood écrit comme suit: „L'hydrazine a été mise dans le tube de l'appareil Ostwald-Atschul [2]) sous une pression de 135 atm. au moyen d'hydrogène sec, et chauffée promptement jusqu'à la séparation de vapeur et de liquide. En élevant alors lentement la pression les phénomènes critiques ordinaires ont été observés à une pression de 145 atm. Quatre détermi-

---

[1]) Z. phys. Ch. 11, 582.
[2]) Z. phys. Ch. 11, 577.

nations ont été faites de cette façon, chaque fois avec un autre échantillon de la base; les différences ne surpassent pas 0.3 atm. Dans une des expériences le liquide a été chauffé pendant 15 min.; aucun changement de la pression critique n'a été constaté après ce laps de temps. La première observation, faite avant le commencement d'une décomposition perceptible, correspondait à la dernière, après qu'une quantité notable de gaz s'était assemblée dans la partie supérieure du tube. Les phénomènes critiques, en premier lieu la disparition du ménisque, étaient très distincts et une variation de la pression de 0.3 atm. était distinctement perceptible. Au contraire si l'hydrazine était chauffée à une pression de 60 atm. ou plus bas, la décomposition était extrêmement rapide."

L'observation de M. Boltwood, que la stabilité de la base à une température élevée dépend de la pression, mérite une étude ultérieure. Elle explique aussi pourquoi ma détermination de la température critique ne saurait être tout à fait correcte; il faudrait la répéter avec l'appareil de M.M. Ostwalt-Altschul.

Dans le but d'examiner si la vitesse de la décomposition de la base pouvait être déterminée, j'ai chauffé plusieurs tubes vides, contenant une quantité pesée [15 à 30 m. gr.] de la base, à la température du mercure et du soufre bouillants, pendant des temps différents. [1]) Il a été démontré que la décomposition a lieu d'abord d'après l'équation: $2\,Az_2H_4 = Az_2 + H_2 + 2\,AzH_3$; elle est accompagnée cependant de la réduction de l'hydrazine par l'hydrogène, de sorte que l'équation approche de celle-ci: $3\,Az_2H_4 = Az_2 + 4\,AzH_3$. Il a été prouvé que la quantité d'ammoniaque surpasse celle qu'exige la première équation, tandis que la quantité d'hydrogène diminue [2]). Ainsi 27.8 m. gr., chauffés

---

[1]) Ces expériences ont été faites avant celles de M. Boltwood.

[2]) Il est à remarquer que les petits tubes de verre ordinaire dont je me suis servi (diamètre int. ± 2 m.m., diam. ext. ± 4 m.m., longueur

pendant 3 h. dans le soufre bouillant, ont donné 18.4 m.gr. AzH_3 [239 m. gr. $(H_4Az)^2PtCl_6$], au lieu de 14.8 m. gr. exigés par la première équation.

Propriétés chimiques. L'hydrazine est une substance réductrice très puissante dans ce sens, qu'elle abandonne facilement son hydrogène. Elle s'enflamme spontanément dans une atmosphère de chlore; l'action du brome et de l'iode est excessivement violente, les acides brom- et iodhydriques se forment avec dégagement d'azote. Une fois enflammée elle brûle à l'air à flamme violette; exposée à l'air sec et exempt d'acide carbonique, elle s'oxyde lentement tout en s'évaporant: 0.394 gr. avaient perdu 18.4 p. c. de leur poids après $2^1/_4$ h., et le titre s'était abaissé à 91.5 p. c. (temp. env. 20°). Un courant d'oxygène sec l'oxyde avec élévation lente de la température. Si l'on enveloppe la boule d'un thermomètre d'un morceau de papier buvard, et qu'on mouille ce papier d'un demi c. c. m. environ de la base, la température s'élève spontanément jusqu'à 100°; dans ces circonstances on sent une odeur ammoniacale.

Le soufre en poudre attaque la base énergiquement; elle est décomposée en hydrogène sulfuré et en ammoniaque qui se combinent, tandis que de l'azote se dégage; l'élévation de la température est notable. Lors d'une expérience [qui sera répétée pourtant dans d'autres circonstances] 1.77 gr. de Az_2H_4, chauffés à 40°—50° en solution aqueuse de 20 p c. avec un excès (le même poids = 2 atomes) de soufre, ont dégagé 0.630 gr. d'Az, c'est à dire $^4/_5$ de la quantité que demande l'équation: $2Az_2H_4 + S = 2AzH_3 + H_2S + Az_2$. A la température ordinaire l'action qui s'accuse par une coloration en jaune ne marche que lentement. L'action du soufre sur la base sèche, dissoute dans de l'alcool, sera encore étudiée.

± 15 c.m.) peuvent subir une pression de tout au moins 100 atm. Plusieurs parmi eux qui avaient été chauffés à 460° contenaient 15 à 18 c. c. m. de gaz, tandis que leur volume n'était que de $^1/_3$ c. c. m. tout au plus.

Le phosphore blanc attaque également la base en solution aqueuse. Si l'accès de l'air est empêché, aucun dégagement d'un gaz n'est perceptible; le liquide se colore peu à peu mais très lentement en jaune, en brun et en noir, tandis que des flocons brun-foncé amorphes se séparent Il est bien probable que ces flocons constituent l'hydrure de phosphore brun solide [P_3H, P_4H_2?], cité dans la littérature. Son analyse est difficile à cause de son oxydation momentanée au contact de l'air, et de sa faible teneur en hydrogène dont la présence n'a pas encore été établie. Au cas où le contact de l'air n'est pas exclu on peut constater la formation abondante d'acide hypophosphoreux qui, chauffé à une température de 60 à 80°, développe de l'hydrogène phosphoré H_3P non inflammable à l'air. L'examen de l'action du phosphore sera encore complété.

Le sodium métallique en contact avec la base pure se colore d'abord en bleu et en vert; après quelques minutes une action violente prend naissance. Si l'on modère l'action par l'emploi de pétrole sec, l'on peut constater à l'échauffement le dégagement abondant de gaz qui sont formés d'hydrogène et d'ammoniaque, tandis qui des flocons bruns prennent naissance. Une partie de l'hydrazine est réduite par conséquent par l'hydrogène naissant, tout comme la phénylhydrazine qui fait naître, outre le dérivé monosodé, de l'aniline et de l'ammoniaque. L'analyse de la substance flocon neuse a présenté de grandes difficultés à cause de son hygroscopicité et de son instabilité à l'air.

Quelques sels et oxydes métalliques qui perdent facilement leur oxygène, comme le bichromate et le permanganate de potassium et les oxydes de mercure, de cuivre et de plomb réagissent violemment avec la base libre.

Il est à remarquer que les points d'ébullition et les poids spécifiques de l'hydrazine libre et son hydrate ne diffèrent

presque pas. Les premières de ces constantes sont respectivement 113° et 119°—120°, les secondes 1.014 ($d\,\frac{15}{15}$) et 1.0305 ($d\,\frac{21}{21}$).

L'étude de l'hydrazine n'est pas du tout achevée; je la compléterai encore dans plusieurs directions; je tâcherai aussi de transformer la base en d'autres dérivés simples de l'azote, dont la théorie en prévoit plusieurs.

Amsterdam, Juin 1896.

Laboratoire de la marine.

Action des iodures alkylés sur l'hydroxylamine,

(*Rectification*),

PAR *M.* C. A. LOBRY DE BRUYN.

Dans ce Recueil [1]) j'ai décrit la formation de substances cristallisées, obtenues par l'action des iodures de méthyle et d'éthyle sur l'hydroxylamine libre en solution alcoolique. J'avais analysé ces substances, tout en ne dosant que leur teneur en iode; le résultat de ces analyses correspondait à la teneur en iode des sels iodhydriques des deux alkylhydroxylamines.

M. DUNSTAN de Londres appela mon attention sur le fait que ses expériences (non encore publiées) avaient établi que, lors de l'action de l'iodure de méthyle sur la base, le dérivé triméthylé de l'hydroxylamine seul prend naissance. Dans une communication provisoire devant la Soc. chim. de Londres il a fait connaître ses résultats, et démontré également que des sels iodhydriques de l'hydroxylamine se forment en même temps.

En analysant de nouveau mes substances et en répétant mes expériences, j'ai trouvé que la conclusion que j'ai tirée de mes analyses est erronée et que l'observation de M. DUNSTAN est juste. Les substances cristallines soyeuses que j'avais obtenues ne contiennent que très peu de carbone, et constituent principalement un mélange de sels iodhydriques dont les

---

[1]) 18, 46.

teneurs en iode approchaient par hasard celles des dérivés alkylés (diff. de ± 0.8 p. c.).

Je regrette beaucoup que cet hasard désagréable, en faisant naître un préjugé de ma part, m'a retenu d'exécuter une analyse élémentaire qui aurait éclairci le point. J'ai obtenu plus tard le dérivé triméthylé de M. Dunstan, sous forme de beaux cristaux.

EXTRAITS.

L'identité de la baptitoxine et de la cytisine.
La présence de la cytisine dans plusieurs papilionacées.
Matrine, l'alcaloïde de sophora angustifolia,

PAR *M.* P. C. PLUGGE.[1])

La Baptisia tinctoria, papilionacée des Etats-unis, employée dans la médecine sous le nom de „wild indigo", contiendrait selon les recherches, dues principalement à M. v. SCHROEDER, deux glucosides et un alcaloïde qui a reçu le nom de baptitoxine. La description des propriétés toxiques de cet alcaloïde fit supposer à M. PLUGGE, que ce n'était autre chose que la cytisine. Aussi toutes les réactions de l'alcaloïde isolé par lui des graines et de la racine de Baptisia tinctoria, et de Baptisia australis confirmèrent cette supposition.

Cet alcaloïde se retrouve chez plusieurs papilionacées. Déjà M. PLUGGE l'avait reconnu dans la Sophora tomentosa (voir ce Recueil XIII, 486). L'étude de la Sophora speciosa était d'un intérêt particulier sous ce rapport, puisque c'est de cette espèce que WOOD avait isolé l'alcaloïde nommé par lui sophorine. M. PLUGGE a démontré que les graines de cette espèce contiennent 3.23 p. 100 de cytisine, de même que celles de Sophora secundiflora qui en

---

[1]) Ned. tijdschrift voor geneeskunde 1895 I N. 22, II N. 11.

contiennent 3.47 p. 100. Au contraire les graines de Sophora japonica, S. japonica pendula, S. affinis en sont exemptes.

L'Euchresta Horsfieldii, papilionacée de Java, jouissant d'une grande réputation parmi les indigènes en vertu de ses propriétés médicales qui l'ont fait appeler „consolation de l'âme", contient aussi de la cytisine.

En somme cet alcaloïde s'est trouvé dans 26 papilionacées, et 9 seulement qui ont examinées sous ce rapport en sont exemptes. Il est assez curieux que parmi ces 26 il y en ait trois, la Sophora tomentosa, la Baptisia tinctoria et l'Euchresta Horsfieldii qui soient usitées comme plantes médicales dans des parties différentes du globe, ce qui fait supposer que la cytisine pourrait très bien jouer aussi, un jour, un rôle dans la thérapie européenne.

Dans la Sophora angustifolia du Japon se trouve un alcaloïde, isolé par M. Nagai et nommé par lui matrine. Les analyses de M Nagai donnent à cette matière la formule $C_{15} H_{24} Az_2 O$, et de même M. Plugge qui l'a comparée avec la cytisine conclut à la non-identité de ces deux corps.

W.

Contributions à l'étude des composés homologues de la cafféine,

PAR *M.* W. VAN DER SLOOTEN.[1])

L'introduction des groupes alkyliques dans la théobromine n'ayant été étudiée que par M.M. Strecker, Schmidt et Philips, l'auteur s'est proposé d'étendre ces recherches. En partant de la théobromine il prépara et analysa l'éthylthéobromine

---

[1]) Beiträge zur Kenntniss der Homologen des Caffeins. Inaug. Dissert. Marburg, 1895.

(point de fusion 164°—165°, tandis que M. Philips trouva 270°), et les dérivés suivants:

$$C_7 H_7 (C_2 H_5) A z_4 O_2 . H Cl . Au Cl_3$$
$$C_7 H_7 (C_2 H_5) A z_4 O_2 . H Cl . Pt Cl_4$$
$$C_7 H_7 (C_2 H_5) A z_4 O_2 . Hg Cl_2$$
$$C_7 H_7 (C_2 H_5) A z_4 O_2 . Hg (C A z)_2$$
$$C_7 H_7 (C_2 H_5) A z_4 O_2 . Ag Az O_3$$
$$C_7 H_7 (C_2 H_5) A z_4 O_2 . H Cl . 2 H_2 O$$
$$C_7 H_7 (C_2 H_5) A z_4 O_2 . H Br$$
$$C_7 H_7 (C_2 H_5) A z_4 O_2 . 2 (C_2 H_4 O_2),$$

tandis que le sulfate, le nitrate et l'oxalate ne pouvaient pas être isolés à l'état cristallisé.

Sous l'influence de l'iodure méthylique à 130° l'éthylthéobromine donne un produit d'addition qui perd facilement de l'iode. Transformé par le chlorure d'argent dans le composé chloré correspondant, les dérivés suivants en furent analysés:

$$[C_7 H_7 (C_2 H_5) A z_4 O_2 . C H_3 Cl]_2 Pt Cl_4$$

et

$$C_7 H_7 (C_2 H_5) A z_4 O_2 . C H_3 Cl . Au Cl_3.$$

L'éthylthéobromine n'entre pas en réaction avec l'iodure éthylique.

En traitant l'éthylthéobromine par une lessive de soude l'auteur obtint l'acide homocafféidine-carbonique, dont il analysa le sel cuprique

$$(C_9 H_{13} Az_4 O_3)_2 Cu + 4 H_2 O.$$

En soumettant l'éthylthéobromine à l'action du brome il se forma un produit monobromé $C_9 H_{11} Br A z_4 O_2$, fondant de 171°—172°, et qui fournit par la potasse alcoolique de l'éthoxy-éthylthéobromine.

L'oxydation de l'éthylthéobromine par l'acide chromique est tout-à-fait analogue à celle de la caféine; on obtient de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, de la méthylamine et de l'acide éthyl-méthyl-parabanique. Les deux derniers

corps se retrouvèrent aussi parmi les produits de l'oxydation par l'acide nitrique. Avec le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique on obtint, outre l'éthylthéobromine monochlorée, un produit ressemblant à l'apocafféine et un autre ressemblant à l'alloxane, probablement l'éthyl-méthyl-alloxane. L'auteur se réserve une étude plus approfondie de cette matière.

Outre l'éthylthéobromine l'auteur a préparé la propylthéobromine (point de fusion 136°), et ses dérivés

$$(C_7 H_7 (C_3 H_7) A z_4 O_2 . H Cl)_2 P t Cl_4$$

et

$$C_7 H_7 (C_3 H_7) A z_4 O_2 . H Cl . A u Cl_3,$$

puis l'isobutylthéobromine (point de fusion 129°—130°) et les dérivés correspondants. L'introduction des groupes propyle et isobutyle n'est pas aussi facile que celle du groupe éthyle, les produits sont moins solubles et plus difficilement cristallisables que l'éthylthéobromine. Celle-là montre dans toutes les réactions décrites une grande analogie avec la caféine. W.

Leerboek der Organische Chemie door Dr. A. F. HOLLEMAN, *Hoogleeraar te Groningen.* J. B. WOLTERS, *Groningen* 1896.

Sous ce titre M. A. F. HOLLEMAN, professeur de chimie à l'université de Groningue, vient de publier en langue hollandaise un traité de chimie organique à l'usage des étudiants en médecine, en pharmacie et des futurs candidats en philosophie.

M. le prof. A. P. N. FRANCHIMONT ne poursuivant pas, à ce qui paraît, la seconde édition de son traité de chimie organique [1]), et le livre de M. KOPPESCHAAR [2]) étant écrit avant tout pour les écoles moyennes, un livre de chimie organique en langue hollandaise et au niveau de la science actuelle, à l'usage des étudiants des écoles supérieures, faisait défaut.

Selon l'opinion de M. HOLLEMAN les livres, employés par les étudiants, contiennent pour celui qui commence l'étude de la chimie organique les noms et la description d'une foule de corps organiques qui embrouillent le lecteur, tandis que ces livres n'entrent pas assez dans les détails pour ce qui concerne les points de vue d'une importance générale,

---

[1]) A. P. N. FRANCHIMONT. De koolstof en hare verbindingen, leiddraad bij de studie der zoogenaamde organische chemie. E. J. BRILL Leiden 1889.

[2]) W. F. KOPPESCHAAR. Leerboek der chemie en van eenige harer toepassingen, IIIe deel, organische chemie of de chemie der koolstofverbindingen. 4e druk. A. W. SIJTHOFF. Leiden. — Une cinquième édition est en train de paraître.

p. e. les déductions de la structure des corps décrits.

En écrivant son livre l'auteur s'est proposé, comme il l'expose dans sa préface, d'éviter cet écueil, de traiter en outre de quelques applications de la chimie physique, et de donner une courte description de quelques procédés d'une importance technique prépondérante.

Il me semble qu'en général l'auteur a très bien réussi.

Les applications de nature physico-chimique sont traitées d'une manière lucide; tel est aussi le cas pour les considérations stéréochimiques qui sont données avec une certaine prédilection. Le chapitre des monoses etc. est écrit d'une manière claire et reste dans les limites proposées. Ceci me paraît également le cas pour la seconde partie du livre, traitant des combinaisons aromatiques. M. Holleman a eu la bonne idée de donner une partie des considérations de nature théorique après la description du benzène et de ses dérivés.

Cependant—comme on sera d'accord sur la grande difficulté d'écrire un bon traité de chimie organique, répondant aux exigences que l'auteur a formulées dans la préface déjà mentionnée—il n'est pas étonnant que la lecture du livre soulève quelques remarques, inévitables surtout pour la première édition d'un pareil traité. Il me paraît qu'à certains égards l'auteur aurait pu s'imposer, dans la première partie de son livre, des limites encore plus restreintes. L'acide butanetétracarbonique, la déduction de la structure de la pinacone, les formules stéréochimiques pour l'acide brassidique et érucique e. a. auraient pu être supprimés. En général les considérations de nature stéréochimique tendent parfois à dépasser, d'après mon opinion, le cadre du livre.

Au contraire il me semble que dans un livre, écrit pour les étudiants en médecine, plusieurs substances et en général les faits qui doivent intéresser le futur médecin auraient mérité plus d'attention. Le chloroforme, l'éther, la formaldéhyde, l'acétone, le sulfonal, l'acide salicylique, l'acide cyanhydrique p. e. auraient mérité d'être traités plus en détail pour ce qui

concerne la préparation, l'emploi, ou la recherche de ces corps. M. Holleman n'a pas mentionné, par exemple, que la glucose, l'acétone, l'albumine peuvent se trouver dans l'urine, ni que la nitroglycérine, le nitrobenzène, l'aniline, le phénol ont une action toxique.

La courte description de quelques procédés techniques manque un peu de précision, p. e. celle qui est donnée pour le sucre, page 283—285, et une petite confusion entre la cinchonine et la cinchonidine s'est glissée dans le texte, dans la description de la composition du sulfate de quinine du commerce.

Je m'empresse de convenir que ces remarques regardent surtout la question d'un plus ou moins grand développement, et que les opinions différeront à cet égard.

Je crois que sous maint rapport l'étudiant se servira avec succès du livre de M. Holleman, que je lui souhaite un bon accueil en Hollande, et proportionné aux soins que l'auteur et l'éditeur n'ont pas hésité d'y apporter.

Delft, Juin 1896. S. H.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

L'allyleméthylenitramine, un corps isomère et leurs dérivés bromés.

PAR *M.M.* H. UMBGROVE ET A. P. N. FRANCHIMONT.

On connaît jusqu'ici trois classes de véritables nitramines neutres, répondant à la formule $\frac{R}{R'}>Az.AzO_2$. Dans l'une les deux radicaux R et R′ sont des radicaux aliphatiques — des alkyles — égaux; ce sont les plus simples p. e. la diméthyle — la diéthyle — la dipropylenitramine, ensuite lorsque R et R′ diffèrent, comme dans la butyleméthylenitramine, ce sont les nitramines aliphatiques mixtes; dans la troisième classe l'un des radicaux est un alkyle, l'autre un radical aromatique p. e. la benzyleméthylenitramine. En réalité ces dernières sont aussi des nitramines neutres mixtes, mais il faut les séparer de la classe précédente à cause du radical aromatique qu'elles contiennent. Ce radical étant plus ou moins négatif tandis que les alkyles sont plus ou moins positifs, rapproche les propriétés des nitramines qui le contiennent de celles des nitramides, c'est à dire des corps $\frac{R}{R'}>Az.AzO_2$ dans lesquels R ou

R′ est un radical acide — un acidyle —. Or, l'on sait que généralement l'acidyle est plus facilement détaché de l'azote que l'alkyle, sous l'influence des alcalis et des acides et si l'on compare p. e. l'éthyleméthyle — ou la butyleméthylenitramine à la benzyleméthylenitramine on voit que par l'action d'une lessive caustique le groupe benzyle est détaché de l'azote, tandis que les groupes éthyle et butyle y restent attachés; le groupe benzyle se rapproche un peu des acidyles à cause de sa négativité. Le degré de négativité des groupes contenus dans les nitramines neutres mixtes paraît donc avoir une influence plus ou moins marquée sur leurs propriétés; il n'est pas dit cependant que toutes les propriétés en dépendraient exclusivement, au contraire.

Or comme les alkyles, de nature positive, peuvent devenir négatifs non seulement par l'introduction d'éléments ou de groupes négatifs au lieu d'hydrogène mais aussi, quoiqu'à un moindre degré, en leur ôtant seulement de l'hydrogène, nous nous sommes demandés quelles pourraient être les propriétés d'une nitramine mixte contenant un radical non saturé p. e. le groupe allyle. Se comporterait-elle en la chauffant avec des lessives caustiques de même que la butyleméthylenitramine ou que la benzyleméthylenitramine? Voilà la question que nous nous étions proposés de résoudre en premier lieu. Pour cela nous devions préparer d'abord l'allyleméthylenitramine, qui n'était pas encore connue. Parmi les méthodes employées pour préparer les nitramines neutres mixtes il n'y en avait qu'une seule que nous pussions suivre, à savoir l'introduction du groupe allyle dans la méthylenitramine; l'inverse — l'introduction du méthyle dans l'allylenitramine — ne pût être suivie parce que ce dernier corps n'est pas connu et que pour le moment on n'a aucune méthode pour le préparer. L'action de l'acide azotique sur tous les corps contenant le groupe allyle donne lieu à un dégagement de vapeurs rutilantes, et est tellement vive qu'on n'a pas encore réussi à la modérer suffisam-

ment [1]). Peut être au moyen de la nitro-urée ou de la nitro-uréthane pourrait-on y arriver; car quoique M. Thiele semble ne pas avoir bien réussi dans la réaction avec l'iodure de méthyle, l'iodure d'allyle qui souvent réagit beaucoup plus facilement, pourrait bien se prêter à réagir sur les dérivés métalliques de la nitro-urée ou de la nitro-uréthane dans le sens voulu; cependant nous ne l'avons pas encore essayé.

La méthylenitramine, qui a servi à ce travail, fut préparée de la façon connue; c'est à dire, que la diméthyle-oxamide fut d'abord convertie en dérivé dinitré au moyen d'acide azotique réel. Le rendement était comme toujours de 94 p. 100 de la théorie. Une fois nous avons essayé de suivre la modification indiquée par M. Thiele [2]) sans cependant être arrivé à un meilleur résultat. La dinitrodiméthyle-oxamide traitée avec l'ammoniaque aqueuse, fournit la solution de la combinaison de la méthylenitramine avec l'ammoniaque à laquelle on ajouta, après l'avoir concentrée, de l'acide sulfurique de 10 p. 100 jusqu'à ce que le papier de Congo virât au bleu vif, indiquant la présence d'une trace de l'acide inorganique en excès; puis on l'a extrait par l'éther. Nous avons aussi essayé de nous servir de l'acide tartrique au lieu d'acide sulfurique mais cette méthode n'a semblé présenter aucun avantage.

Lorsqu'on distille la solution éthérée de la méthylenitramine il faut bien se garder de trop la chauffer surtout à la fin, ni de prolonger trop longtemps le chauffage, car alors la méthylenitramine tarde à se cristalliser et reste longtemps liquide. Dans le mémoire suivant on verra pourquoi.

---

[1]) Nous l'avons essayé pourtant avec la diallyle-oxamide, mais ni avec l'acide réel, ni avec la quantité calculée d'acide azotique ordinaire en ajoutant de l'acide sulfurique à basse température, nous n'avons réussi à obtenir le dérivé dinitré; c'est toujours une vive oxydation qui eut lieu.

[2]) Ber. D. chem. Ges. T. 29, 961.

Si l'on a pris la précaution indiquée elle se cristallise facilement. On lave les cristaux à l'essence de pétrole dans laquelle ils sont très peu solubles.

Quant au dérivé potassique de la méthylenitramine préparé comme autrefois en précipitant une solution alcoolique par l'éther nous pouvons ajouter qu'il fond à 220° C et fait explosion à 265° C.

L'iodure d'allyle dilué avec de l'éther semble ne pas réagir ou très peu du moins sur ce dérivé potassique même après plusieurs jours d'ébullition. Nous avons donc eu recours aussi à l'emploi d'une solution dans l'alcool méthylique des deux corps réagissants, que nous avons fait bouillir pendant sept heures. D'autres fois nous avons pris tout bonnement une solution de potasse caustique dans l'alcool méthylique avec des quantités équimoléculaires de méthylenitramine et de bromure d'allyle, qui réagit peut-être encore mieux que l'iodure. Quelquefois nous avons pris la méthylenitramine en excès sans que nous pussions dire que le résultat fût meilleur.

Après l'ébullition on chassa au bain-marie l'alcool méthylique et le bromure non attaqué, dont il reste toujours une certaine quantité, on ajouta au résidu de l'eau, puis de la lessive de soude pour enlever la méthylenitramine libre qui pourrait s'y trouver et qu'on peut régénérer plustard de cette solution alcaline, et on reprit par l'éther les produits de la réaction. La solution éthérée, séchée par du carbonate de potassium fondu, fut distillée ensuite, d'abord au bain-marie pour éloigner l'éther, puis dans le vide. Après un fractionnement répété on en sépara comme produit principal un liquide incolore, réfringent, d'une faible odeur, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'essence de pétrole, le chloroforme, le benzène, le sulfure de carbone et l'acide acétique; son poids spécifique était de 1.1015 à 15° C Il bout de 95°—96° C sous une pression d'environ 18 m.m. Distillé à la pression ordinaire il semble se décomposer.

L'analyse élémentaire donna les résultats suivants:

0,180 gr. donnèrent 0.2735 gr. CO_2 et 0.1105 gr. H_2O.
0.202 gr. donnèrent 42.6 c.c. d'azote à 15° C. et 756 m.m.

Donc trouvé en cent parties

C 41.43 H 6.81 et 24.56 Az

Calculé pour $C_3H_5Az.CH_3.AzO_2$

C. 41.39 H. 6.90 Az 24.13.

C'est donc l'allyleméthylenitramine.

Action d'une lessive caustique.

Si l'on chauffe l'allyleméthylenitramine en tube clos avec deux fois son poids de potasse caustique et quinze fois son poids d'eau, la nitramine qui d'abord nage sur le liquide se dissout au bout d'une heure, tandis que la lessive se colore en jaune foncé. En ouvrant le tube on perçoit nettement l'odeur d'une amine. Le contenu fut distillé et ce qui passait fut recueilli dans l'acide sulfurique faible. Pendant cette distillation le liquide alcalin se colore de plus en plus et finit par séparer une masse brune résineuse. La solution sulfurique ainsi obtenue fut distillée de nouveau; ce qui passait avait une odeur piquante, colorait en violet intense une solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux et réduisait une solution ammoniacale d'azotate d'argent; il contenait donc une aldéhyde. La solution sulfurique fut ensuite évaporée jusqu'à un très petit volume et distillée avec de la potasse caustique solide; le gaz qui se dégageait fut recueilli tantôt dans un petit peu d'alcool absolu, tantôt dans l'acide chlorhydrique. La solution alcoolique donne avec le dinitrobromobenzène (1, 3, 4) dissout dans l'alcool un précipité jaune qui, recristallisé par l'alcool, se présente sous forme d'aiguilles jaunes fondant à 178° C; elles constituent donc la dinitromonométhyle-aniline et démontrent selon les recherches de M. van Romburgh [1]) la présence de la monométhyle-amine.

La solution chlorhydrique étant évaporée, le résidu fut traité par le chloroforme qui n'en dissolvait rien. Il fut alors

[1]) Ce Rec. T. IV p. 189.

dissout dans l'alcool absolu puis transformé en chloroplatinate dans lequel après l'avoir recristallisé, on dosa le platine.

0.114 gr. donnèrent 0.0468 gr. de platine; donc trouvé en 100 parties 41.05 de platine, le calcul exige pour le chloroplatinate de méthylamine 41.19.

Le liquide alcalin, résidu de la distillation du contenu des tubes, donnait une forte réaction d'acide azoteux avec l'iodure de potassium et l'acide acétique. Afin de détruire cet acide on fit bouillir le liquide pendant 9 heures avec de la poudre de zinc, puis on le sursatura avec de l'acide sulfurique dilué et on le distilla. Ce qui passait n'avait qu'une très faible réaction acide; néanmoins cela fut neutralisé par la potasse et évaporé, mais le résidu était trop minime pour une recherche sérieuse.

Il paraît donc d'après ce qui précède que la réaction entre l'alcali et l'allyleméthylenitramine se passe comme pour la benzyleméthylenitramine, c'est à dire qu'il s'est formé de l'acide azoteux et de la méthylamine mais l'aldéhyde, probablement l'acroléine, semble s'être résinifiée presque totalement par la potasse.

Dans leurs dernières recherches concernant l'action d'une lessive caustique sur les nitramines aliphatiques neutres M.M. Franchimont et van Erp [1]) ont tâché de fournir des preuves pour qu'on puisse expliquer cette réaction de la façon suivante. D'abord se formerait, sous l'influence de l'alcali, l'acide azoteux, au dépens d'un atome d'hydrogène d'un des deux radicaux aliphatiques, et une imine; cette dernière par le chauffage avec l'alcali prendrait les éléments de l'eau et se dédoublerait totalement ou partiellement en amine primaire et en aldéhyde, qui à son tour peut donner l'acide correspondant. De l'amine, aussi bien que de l'aldéhyde, qu'on trouve, on peut déduire auquel des deux radicaux l'atome d'hydrogène pour former l'acide azoteux est soustrait. Ici ce serait donc au groupe allyle puisque le méthyle est resté

[1]) Ce Rec. T. XV. p. 165.

attaché à l'azote et a donné la méthylamine. La méthylallylène-imine, qui devrait se former alors selon l'équation:

$$CH_2 = CH - CH_2 Az - CH_3 AzO_2 = AzO_2H + CH_2 = CH - CH = Az - CH_3$$

n'est pas connue, mais il nous semble bien probable qu'elle se décomposerait en acroléine et méthylamine, d'après ce que M.M. Franchimont et van Erp ont trouvé pour la butylemethylène-imine. L'amine résultant de cette décomposition a été constatée, mais l'acroléine nous a échappé.

Pourtant en variant les conditions de l'expérience, c'est à dire en prenant des lessives plus faibles et plus fortes, en chauffant plus ou moins longtemps, enfin en nous servant d'une solution alcoolique de potasse, nous sommes arrivés à obtenir des preuves que la réaction peut se passer selon l'équation posée ci-dessus, accompagnée ou suivie de la décomposition de l'imine. Nous avons constaté que la vitesse de la réaction à 100° C, ou de la disparition de la nitramine, dépend de la teneur en potasse de la lessive, mais aussi de l'excès de potasse qu'on emploie c'est à dire nous avons trouvé que l'emploi d'une lessive de 10 p. 100 p. e. en excès est avantageux en ce sens que l'on n'a pas besoin de chauffer très longtemps, ce qui est bien le cas avec une lessive de 6 p. 100, et que le liquide se colore moins. Tandis qu'avec une lessive très concentrée la durée de la chauffe est moindre mais le liquide sépare une masse résineuse brune. Si l'on prend la quantité équimoléculaire de potasse dissoute dans l'alcool absolu (p. e. sur une partie de nitramine une demi de potasse et six d'alcool absolu) et qu'on chauffe à peu près à 40° C la solution se trouble bientôt et dépose de l'azotite de potassium. Le liquide n'est que très légèrement coloré en jaune, il a une odeur très piquante rappelant l'acroléine. Evaporé à la température ordinaire il laisse un résidu liquide brun, qui fut extrait par l'éther. Dans cette solution le gaz chlorhydrique sec produit un précipité blanc, très hygroscopique, se cristallisant en fines

aiguilles. L'acide picrique et l'acide oxalique en solution éthérée produisent aussi des précipités qui rougissent bientôt; on n'a pas réussi jusqu'ici à obtenir ces corps à un état de pureté suffisante pour l'analyse.

Si, au lieu de laisser s'évaporer spontanément la solution alcoolique, on la distille il passe avec les vapeurs de l'alcool un corps à réaction alcaline qui fournit des précipités avec l'acide picrique et le chlorure de platine.

Si l'on dilue la solution avec de l'eau, qu'on la neutralise et la distille ce qui passe donne avec une solution ammoniacale d'azotate d'argent et avec la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux les réactions des aldéhydes.

La facile production de l'acide azoteux, surtout dans les conditions dans lesquelles nous l'avons observée, nous semble encore un appui à l'explication de la réaction que nous avons admise ci-dessus, quoique nous n'ayons pas pu jusqu'ici isoler l'imine.

Action de l'hydroxyde d'argent.

Si l'on chauffe au bain-marie l'allyleméthylenitramine avec un excès d'hydroxyde d'argent et de l'eau, il se forme bientôt un miroir contre la paroi du vase. Après filtration, le liquide est de réaction neutre, il contient de l'argent et de l'acide azoteux. Si l'on ajoute de la potasse en léger excès et qu'on distille on recueille de la méthylamine, dont la présence fut démontrée par la réaction de M. v. Romburgh.

Il paraît donc que la réaction se soit passée comme avec l'alcali mais l'acroléine est oxydée par l'hydroxyde d'argent, et il faut bien admettre que la méthyle-allylène-imine soit aussi facilement décomposable dans ces circonstances que la butyleméthylène-imine [1]). A cause de la présence de l'acide azoteux nous n'avons pas réussi à isoler l'acide acrylique qui a dû se former.

Cette réaction, que ne présente pas la benzylenitramine, est remarquable.

---

[1]) Ce Rec. T XV. p. 171.

Action du permanganate de potassium.

On sait depuis longtemps par les recherches de Saytzeff, de Wagner et d'autres, que les corps non saturés traités avec une faible solution de permanganate de potassium prennent deux oxhydriles.

Les nitramino-alcools n'étant pas encore connus nous nous sommes demandés s'il serait possible d'obtenir un nitramino-glycol en faisant réagir le permanganate sur l'allyleméthylenitramine. Un tel corps pourrait présenter quelque interêt car en le comparant à la propyleméthylenitramine on aurait communiqué un certain degré de négativité au groupe propyle par l'introduction de l'oxygène, c'est à dire d'une autre manière que par la soustraction de l'hydrogène; on pourrait donc comparer aussi les propriétés qui peuvent en dépendre avec celles de l'allyleméthylenitramine; p. e. l'action d'une lessive caustique. Et en effet, quoique nous n'ayons pas réussi à isoler la dioxypropyleméthylenitramine, il nous semble qu'on pourrait expliquer les résultats obtenus par la propriété de ce corps de séparer encore plus facilement de l'acide azoteux sous l'influence d'un alcali, ce qui s'accorde avec plusieurs faits observés jusqu'ici.

Si à l'allyleméthylenitramine, divisée dans six fois son poids d'eau, on ajoute lentement et par petites quantités à la fois, en refroidissant et en remuant continuellement, une solution de permanganate de potassium de 1 p. 100 en quantité suffisante (c'est à dire sur 5 gr. de la nitramine 4.5 du permanganate) le liquide se décolore et sépare du bioxyde de manganèse. Lorsque celui-ci s'était déposé on filtra, on neutralisa prudemment et exactement le liquide et on l'agita avec de l'éther, qui en retira une petite quantité d'une substance huileuse qu'on na pas pu définir. Le résidu fut distillé mais sans obtenir quelques indications; une autre fois on a évaporé la solution jusqu'à un petit volume, puis épuisé par l'éther mais sans résultat. Enfin nous avons traité la solution aqueuse, dans laquelle nous présumions la présence du glycol, avec un grand excès (six fois la quan-

tité théorique) de chlorure de benzoyle en agitant fortement et continuellement et en ajoutant de temps en temps une lessive caustique de 10 p. 100, en refroidissant. C'est ainsi que nous obtînmes un précipité blanc, grenu, qui lors que tout le chlorure avait disparu, fut lavé à l'eau et séché à l'air. Il est très soluble dans le chloroforme, le benzène et l'éther acétique, moins dans l'éther. C'est par ce dernier dissolvant qu'il fut recristallisé deux fois. Il forma de belles aiguilles du point de fusion de 102° C. L'analyse élémentaire fournit les résultats suivants:

0.2208 gr. donnèrent 0.487 gr. CO_2 et 0.104 gr. H_2O.
0.2358 gr. donnèrent 16.5 C C d'azote à 25° C et 765 m. m.
Donc sur 100 part.

C 60.15 H 5.23 Az. 786.

Correspondant à la formule $C_{18}H_{18}Az_2O_6$ qui demande.

C 60.33 H 5.03 Az. 7.82.

Ce corps, qui est complètement insoluble dans l'eau, n'est que lentement attaqué par ébullition avec une lessive de potasse, il fournit de l'acide benzoïque, de l'acide azoteux et de la méthylamine. A cause de ces derniers produits, ainsi que par le résultat de l'analyse élémentaire, il nous semble provisoirement probable qu'il représente en effet le dibenzoate de la 2.3 dioxypropyleméthylenitramine.

$$\begin{array}{l} C_7H_5O_2 - CH_2 \qquad\qquad CH_3. \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ C_7H_5O_2 - CH - CH_2 Az.AzO_2. \end{array}$$

Le rendement n'a été que très faible ce qu'on comprend facilement, car en traitant l'allyleméthylenitramine avec le permanganate, la solution contient beaucoup d'azotite, formé probablement par la facile décomposition du nitraminoglycol par l'alcali; [1]) mais comme il n'y a pas assez d'alcali

[1]) L'allyleméthylenitramine elle-même cependant se dissout dans l'eau contenant la même quantité de potasse que celle qui se forme par la décomposition du permanganate et après deux jours à la température ordinaire la solution donne quoique faiblement la réaction de l'acide azoteux. Dissoute dans cent parties d'eau à la température ordinaire elle ne forme pas d'acide azoteux; chauffée en présence de carbonate de barium et d'eau à 100° C. pendant une semaine il n'en fut trouvé qu'une trace, on réobtînt la nitramine non décomposée.

pour décomposer tout le nitraminoglycol, le reste a pu fournir le dibenzoate qui a été analysé.

Les autres corps qui devraient se former, p. e la glycolimine $CH_2OH.CHOH.CH=Az.CH_3$ et son dibenzoate n'ont pas été analysés, ni isolés à l'état pur.

Dans la décomposition du dibenzoate avec l'alcali il devrait se former outre les produits nommés la glycérose ou des produits de condensation ou de transformation de ce corps par l'alcali; mais le liquide ne se colorait presque pas et ne réduisait pas la liqueur de Fehling.

Action du brome.

L'allyleméthylenitramine devait avoir par son groupe allyle le pouvoir de se combiner au brome et le produit de cette combinaison étant 2.3 dibromopropyleméthylenitramine, donc la propyleméthylenitramine, dans laquelle le groupe propyle par la substitution du brome à l'hydrogène a changé de caractère, il nous intéressait de la comparer non seulement à la propyleméthylenitramine, mais aussi à l'allyleméthylenitramine. Aussi avions nous l'espoir d'arriver au moyen de ce corps à obtenir le nitraminoglycol

$$CH_2OH-CHOH-CH_2Az\begin{matrix}CH_3.\\AzO_2\end{matrix}.$$

Si l'on ajoute lentement et par petites quantités à la fois une solution de 16 p. de brome dissous dans dix fois son poids de chloroforme à une solution de 12 p. d'allyleméthylenitramine dissoute elle aussi dans dix fois son poids de chloroforme sec, en refroidissant par l'eau, la couleur du brome disparaît rapidement d'abord, puis plus lentement sans dégagement de gaz bromhydrique. Lorsque la solution s'est décolorée complètement on la distille au bain-marie d'abord sous la pression ordinaire puis dans le vide pour chasser le chloroforme. Le résidu ne peut être distillé sans décomposition, même dans le vide.

Il est d'abord liquide et son poids spécifique à 15° C. se trouva être de 1.945. Cependant il n'est qu'à l'état de surfusion car en le refroidissant il cristallise en d'assez grands

cristaux d'apparence clinorhombique, qui après avoir été pressés entre du papier buvard, se fondent à 23° C. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'essence de pétrole, le benzène et l'acide acétique, insoluble dans l'eau.

Un dosage du brome donna le résultat suivant:

0.267 gr. donnèrent 0.363 gr. de bromure d'argent donc en 100 p. trouvé 57.85 p. de brome.

Calculé pour $C_3 H_6 Br_2 Az C H_3 Az O_2$, 57.97.

C'est donc bien la 2.3 dibromopropyleméthylenitramine.

Craignant que la saponification de ce dérivé bromé n'aurait lieu que difficilement et ne pourrait se faire en présence d'un carbonate alcalin à cause de la facile production d'acide azoteux sous l'influence de l'alcali nous avons d'abord tâché de le transformer en acétate, corps que nous espérions être distillable dans le vide sans décomposition. Dans ce but on a chauffé au bain-marie dix grammes avec 7 grammes d'acétate de potassium et 50 gr. d'acide acétique pendant 5 jours Le liquide s'était coloré et avait déposé du bromure de potassium; on distilla l'acide acétique et on ajouta de l'eau au résidu, qui fut épuisé ensuite par de l'éther. Après avoir chassé l'éther on obtint un liquide brun contenant du brome, non distillable sans décomposition même dans le vide et dont on n'a pas réussi à séparer l'acétate. Le même résultat fut obtenu en faisant bouillir 6 grammes avec 5 g. d'acétate de potassium et 20 gr. d'alcool pendant 30 heures.

Ensuite nous avons chauffé la dibromopropyleméthylenitramine au bain-marie avec de l'eau et de l'hydroxyde d'argent fraichement préparé. Il se sépara de l'argent métallique et il se forma du bromure d'argent, on filtra après quelque temps et on fit bouillir le résidu avec de l'acide acétique et de l'eau puis on filtra de nouveau et traita le résidu par l'ammoniaque; dans cette solution l'acide azotique produisit un précipité de bromure d'argent. La solution aqueuse contenait un peu de brome et de l'acide azoteux en même

temps que de l'argent. Distillée avec de la potasse elle dégagea de la méthylamine, constatée par la méthode de M. van Romburgh.

Puis nous avons essayé la potasse alcoolique dont le résultat nous a frappé beaucoup. A une solution de 0.2 gr. de potasse dans 4 c.c. d'alcool absolu on ajouta 1 gr. du bromure, le liquide s'échauffa spontanément et déposa du bromure de potassium. En y ajoutant encore une molécule (0.2 gr.) de potasse il se sépara de nouveau un corps cristallisé mais contenant de l'azotite.

Enfin comme tous ces essais ne donnaient pas le résultat cherché nous avons chauffé le dibromure avec de l'eau et du carbonate de barium précipité et bien lavé, pendant une semaine au bain-marie. Le liquide s'est coloré en brun, il était neutre, contenait du bromure de barium et une trace d'azotite. Après l'avoir filtré on l'a traité avec du chlorure de benzoyle et on a obtenu un corps qui se dissolvait dans le chloroforme et dans l'éther et qui en cristallisait en petites aiguilles, mais en outre un liquide contenant encore du brome; ces aiguilles après avoir été lavées par l'éther sec, avaient leur point de fusion situé à 101° C. Il semble donc qu'une petite quantité du nitraminoglycol se soit produite dans la réaction susdite, mais qu'il sera bien difficile d'obtenir le glycol lui même à l'état pur selon cette méthode.

Isomère de l'allyleméthylenitramine.

Dans la préparation de l'allyleméthylenitramine on avait obtenu par le fractionnement du produit de l'action du bromure d'allyle sur le dérivé potassique de la méthylenitramine une assez notable quantité de liquide passant avant la nitramine. En le fractionnant de nouveau dans le vide on réussit à en séparer un corps bouillant sous une pression de 18—20 m. m. entre 51°—52° C. C'est un liquide

incolore, très mobile, d'une forte odeur, se volatilisant facilement. Le poids spécifique est de 1.047 à 15° C.

L'analyse élémentaire donna le résultat suivant:

0.212 gr. donnèrent 0.321 gr. de CO_2 et 0.135 gr. H_2O.
0.1772 „ „ 37.8 cc d'azote à 22° C et 764 m. m.

Donc trouvé en cent parties

C 41.29 H 7.07 Az 24.29.

C'était la composition de l'allyleméthylenitramine qui exige

C 41.39 H 6.90 Az 24.14.

Ce corps à point d'ébullition et à poids spécifique moins élevé est donc un des nombreux isomères de l'allyleméthylenitramine que font prévoir des conceptions théoriques.

Chimiquement il se distingue déjà par l'action de l'acide sulfurique concentré et par celle d'une lessive potassique.

L'acide sulfurique, dont l'action sur l'allyleméthylenitramine est paisible et se passe sans dégagement de gaz, réagit très vivement sur l'isomère et cette action est accompagnée d'un dégagement de gaz.

Action d'une lessive caustique.

En chauffant l'isomère avec deux fois son poids de potasse et 15 fois son poids d'eau en tube clos à 100° C pendant deux heures le liquide qui d'abord surnageait avait disparu. En ouvrant le tube dans lequel il y avait une assez forte pression on perçut l'odeur de l'alcool allylique, mais aucune odeur d'amine. Le contenu fut distillé et ce qui passait, de réaction neutre, fut saturé par du carbonate de potassium; il se sépara en deux couches dont la supérieure fut retirée et séchée sur du sulfate de cuivre anhydre, puis distillée. Le point d'ébullition fut trouvé de 96°—97° C.

L'analyse élémentaire donna le résultat suivant:

0.1764 gr. donnèrent 0.4008 gr. CO_2 et 0.166 gr. H_2O.

Donc trouvé en 100 parties

C 61.96 H 10.45.

C'est donc bien l'alcool allylique qui exige

C 62.07 H 10.35.

Il en résulte que l'alcali décompose l'isomère d'une tout autre façon que la vraie nitramine mais parce qu'avec tous les deux le groupe allyle se détache de la molécule on ne peut pas en déduire que le groupe allyle se trouve lié à l'oxygène dans l'isomère, ce qui est pourtant très vraisemblable [1]). Nous n'avons pas constaté d'autres produits de décomposition que le gaz qui est probablement de l'azote.

Ce même isomère a été encore obtenu par nous, en faisant réagir l'iodure et le bromure d'allyle dilué de quatre fois son poids d'éther sec sur le dérivé argentique de la méthylenitramine. Avec l'iodure la réaction commence à la température ordinaire en dégageant assez de chaleur pour que le liquide entre en ébullition; pour la terminer il fallut encore chauffer neuf heures au bain-marie. Avec le bromure on a dû chauffer pendant trois jours, aussi la réaction ne commença-t-elle pas de soi-même.

Dans tous les deux cas on a obtenu tant l'allyleméthylenitramine que l'isomère.

Action du brome.

En ajoutant deux atomes de brome en solution chloroformique à une solution d'une molécule de l'isomère dans le même dissolvant à froid, le liquide se décolore. Puis lorsqu'on chasse le chloroforme au bain-marie et qu'on tient le produit quelque temps dans le vide on obtient un liquide faiblement jaunâtre, épais qui ne se laisse pas distiller sans décomposition même dans le vide. Le poids spécifique à 20° C était de 1.934.

Un dosage de brome selon Carius donna le résultat suivant:

0.1561 gr. donnèrent 0.2124 gr. d'AgBr ou 0.090383 gr. de brome. En 100 parties 57.90 brome.

Calculé pour $C_4 H_8 Az_2 O_2 Br_2$ 57.97.

Ce corps avait une odeur très piquante, laissé à l'air il

---

[1]) Selon des recherches de M.M. Franchimont et van Erp qui seront publiées bientôt.

s'en sépara des aiguilles blanches inodores qui recristallisées par l'éther avaient leur point de fusion situé à 65° C.

Un dosage de brome selon Carius donna le résultat suivant:

0.166 gr. donnèrent 0.225 gr. $AgBr$ En 100 parties 57.67 brome.
Calculé pour $C_4H_8Az_2O_2Br_2$ 57.97.

Les aiguilles contiennent donc la même quantité de brome que le liquide dont elles se sont formées. Nous n'osons pour le moment hasarder d'explication; il faut un examen minutieux avant de pouvoir dire lequel des deux est le vrai produit d'addition du brome au groupe allyle. En tout cas il diffère du produit obtenu avec l'allyleméthylenitramine. Quant à la formule qu'il faudra provisoirement donner à l'isomère de l'allyleméthylenitramine nous renvoyons le lecteur au mémoire suivant où un tel isomère de la diméthylenitramine est décrit.

Leide, Juillet 1896.

Sur la méthylenitramine, la diméthylenitramine et l'un de ses isomères.

PAR *M.M.* A. P. N. FRANCHIMONT ET H. UMBGROVE.

Comme nous l'avons dit dans le mémoire précédent il faut bien se garder dans la préparation de la méthylenitramine de la chauffer trop fort ou trop longtemps puisqu'elle reste alors liquide et ne se cristallise qu' après avoir séjourné quelque temps à l'air ou dans un exsiccateur sur l'acide sulfurique.

Cette observation que l'un de nous avait faite très souvent, nous l'avons d'abord attribuée à une trace d'acide sulfurique dissoute par l'éther et décomposant la nitramine. Puis, comme jamais dans les liquides mères on ne put décéler cette trace d'acide, l'idée vint de la possibilité d'une transformation isomérique par la chaleur.

On chauffa alors la méthylenitramine avec des corps indifférents tels que éthers composés d'acides gras, glycérine etc. mais sans arriver à des résultats nets. Enfin on chauffa la méthylenitramine seule au bain-marie pendant plusieurs jours. Après le premier jour la méthylenitramine se cristallisa pendant la nuit, après le second jour elle ne se cristallisa qu'en la secouant et en la refroidissant; chaque jour suivant il était plus difficile de la faire cristalliser jusqu'à ce qu'enfin elle resta liquide. On pesa l'appareil et on constata une diminution notable en poids.

En répétant plus tard l'expérience dans un appareil à dégagement de gaz on observa qu'en effet il se dégageait, lentement mais continuellement, un gaz qui recueilli sur le

mercure produisait un légère explosion lorsqu'on l'allumait et brûlait avec une flamme livide jaunâtre. Ce gaz agité avec un petit peu d'eau perdait cette propriété mais au contraire une allumette en ignition s'y enflammait maintenant tout de suite. En y faisant arriver de l'oxygène il ne se produisait pas de vapeurs rouges. Agité avec une plus grande quantité d'eau il se dissolvait presque totalement.

Il se composait donc de protoxyde d'azote saturé d'une vapeur organique se dissolvant aisément dans l'eau. L'on remarqua aussi quelques gouttelettes dans le tube où l'on recueillit le gaz sur le mercure. L'expérience ayant durée plusieurs jours et le dégagement de gaz ne cessant pas encore on chauffa au bain d'huile jusqu'à 150° C, en même temps se distillait un liquide, et lorsque le dégagement de gaz cessa, il restait dans le vase un liquide peu coloré qui se prit bientôt en masse. En répétant l'expérience avec une quantité pesée on trouva que le résidu s'élevait à environ un tiers de la quantité employée, le poids du protoxyde d'azote était un peu au-dessus du tiers.

Enfin on résolut de distiller une petite quantité et l'on remarqua que le bain étant à 130° C. le thermomètre placé à l'intérieur de l'appareil dans les vapeurs restait au dessous de 100° C; puis le bain atteignant 150° C, il montait de temps en temps jusqu'à 103° C., enfin le bain étant à 180° C. il monta jusqu'à 150° C.; puis tout dégagement de gaz cessant il redescendait pour revenir subitement à 187° C., le bain étant porté au dessus de 200° C.; ce qui passa alors se concréta immédiatement dans le tube abducteur et finit par l'obstruer. Ces cristaux retirés du tube, pressés entre du papier buvard fondaient entre 57°—58° C. et se volatilisaient aisément et complètement en les laissant sur un verre de montre. Cette propriété, le point de fusion et le point d'ébullition sont ceux de la diméthylenitramine ordinaire.

Ce qui avait passé dans la distillation au dessus de 100° C. ne se mêlait pas à ce qui avait passé avant et formait une couche distincte. Croyant d'abord que ce serait un mélange

d'alcool méthylique, d'eau et de diméthylenitramine, on voulut reconnaître l'alcool sous forme de benzoate, et on le traita en solution aqueuse avec du chlorure de benzoyle; mais le produit obtenu était un mélange dont on ne réussit pas à séparer le benzoate méthylique à l'état pur. D'autre part en essayant d'obtenir avec la diméthylenitramine, l'alcool méthylique et l'eau en diverses proportions, une séparation en deux couches, ne réussit pas.

Il fallait donc bien croire à la présence d'un autre corps moins soluble dans l'eau, c'est pourquoi les expériences furent reprises sur une plus grande échelle. Et en effet, ainsi qu'on va le voir, il se forme dans la distillation de la méthylenitramine: du protoxyde d'azote, de l'alcool méthylique, de l'eau, un isomère de la diméthylenitramine et la diméthylenitramine elle-même.

En fractionnant séparément les deux couches qu'on avait obtenues on a pu constater que toutes les deux contiennent de l'alcool méthylique, de l'eau et l'isomère, ainsi que des traces de diméthylenitramine. En les séchant d'abord avec du sulfate de sodium fondu, puis avec du sulfate de cuivre anhydre, et par un fractionnement répété, nous sommes parvenus à en isoler une partie bouillant à 66° C et donnant par l'analyse les chiffres suivants:

0.1208 gr. donnèrent 0.1658 gr. CO_2 et 0.1355 gr. H_2O donc en 100 parties 37.43 C et 12.46 H.
L'alcool méthylique contient 37.50 p. 100 de C et 12.50 p. 100 d'H.

Un second liquide bouillant à 112° C fut analysé avec le résultat suivant:

0.1582 gr. donnèrent 0.154 gr. CO_2 et 0.097 gr. H_2O.
0.1525 „ „ 41 c.c. d'Azote a 18° C. et 766 m.m.
Donc trouvé en 100 parties
C 26.55 H 6.80 Az 31.30.
La diméthylenitramine contient
C 26.66 H 6.66 Az 31.11.

Ce corps tout en ayant la même composition centésimale que la diméthylenitramine en diffère cependant non seulement

par le point d'ébullition mais aussi par son action très vive sur l'acide sulfurique concentré, ainsi que par son action avec une solution d'α-napthyle-amine dans l'acide acétique qu'il colore immédiatement, ce que ne fait pas la diméthylenitramine ordinaire. La véritable diméthylenitramine qui forme le résidu de la distillation de la monométhylenitramine distilla à 187° C et fondit à 57° C. Elle fut recristallisée par l'éther et analysée aussi, avec le résultat suivant:

0.281 gr. donnèrent 0.2723 gr. CO_2 et 0.177 gr. H_2O, donc trouvé en 100 parties.

26.42 C. et 6.99 H.

Comme le rendement de l'alcool méthylique pur et de l'isomère de la diméthylenitramine pur n'était pas très fort, car on en perd beaucoup non seulement par le courant de Az_2O mais aussi pendant le fractionnement répété à cause de leur volatilité [1]), nous avons plus d'une fois exécuté la distillation de la méthylenitramine et nous avons cru remarquer que le rendement dépend de la manière de chauffer c'est à dire de la rapidité de la distillation; ce qui du reste se comprend très bien.

En outre il est bien difficile, même après plusieurs fractionnements de garantir la pureté absolue du liquide bouillant à 112° C; c'est à dire l'analyse démontre assez qu'il ne contient pas de matières étrangères comme l'alcool méthylique ou l'eau, mais il peut contenir encore toujours de la diméthylenitramine ordinaire, corps éminemment volatil se sublimant dans les flacons où il est conservé comme le fait le camphre ou la naphtaline, se volatilisant assez rapidement à l'air. Aussi nous croyons qu'on peut déduire des résultats obtenus dans l'action d'une lessive caustique de ± 12 p. 100 à 100° C la présence d'une petite quantité de diméthylenitramine, car dans cette action il se produit

[1]) Si pendant le chauffage de la méthylenitramine on fait passer le gaz d'abord par des tubes refroidis dans la glace, puis par l'eau, le protoxyde entraîne encore assez de cet isomère pour que l'eau réagisse avec une solution de α-napthyle-amine dans l'acide acétique.

une grande quantité d'azote mais aussi de petites quantités d'acide azoteux, de méthylamine et d'acide formique. La production d'azote a été observée avec tous les isomères des nitramines qu'on a eus entre les mains jusqu'ici, celle des trois autres produits, surtout celle de l'amine primaire et de l'acide azoteux, n'a été observée qu'avec les véritables nitramines.

Il y a donc deux raisons principales pour lesquelles nous hésitons à exprimer dans une équation les résultats obtenus; d'abord les différences dans les quantités des produits dépendant de la façon de mener la distillation, ensuite l'impossibilité d'une séparation complète des produits obtenus, mais il y a encore autre chose. D'abord il se forme aussi une trace d'un produit brun et d'une odeur particulière rappelant celle de l'acétamide impure et que nous attribuons à la présence d'une base pyridique; la quantité cependant en est trop minime pour se prêter, pour le moment, à une recherche exacte; et en second lieu il se forme un peu d'azote. Cette quantité d'azote ne doit pas être négligée, d'abord parce qu'en chauffant la méthylenitramine avec d'autres corps, qui peuvent donner des dérivés méthyliques, il se forme de l'azote et ces dérivés méthyliques [1]), ensuite parce que, selon des recherches inédites de M.M. Franchimont et van Erp, il y a des isomères d'autres dialkylenitramines, qui en les chauffant dégagent de l'azote.

---

[1]) Lorsqu'on chauffe la méthylenitramine avec des phénols, p. e. le β-naphtol, au bain-marie il se dégage pendant plusieurs jours de l'azote, dont enfin la quantité est telle, qu'il est vraisemblable que tout l'azote est mis en liberté. Il se forme en même temps un produit fortement coloré et l'éther méthylique du phénol. Celui du β-naphtol, reconnaissable à son odeur agréable et caractéristique, a été isolé et analysé; la matière colorante rouge qui se produit en même temps n'a pas encore été examinée suffisamment, on a seulement constaté qu'elle ne contient pas d'azote.

Pour isoler l'éther méthylique du β-naphtol, qui se sublime déjà dans le col de l'appareil pendant le chauffage, on a distillé le produit de la réaction avec de l'eau, après y avoir ajouté une quantité suffi-

L'action méthylante de la méthylenitramine sur elle-même pourrait, aussi bien que celle qui s'exerce sur d'autres corps, être accompagnée d'un dégagement d'azote. Seulement comme on va le voir la quantité d'azote dégagée pendant le chauffage de la méthylenitramine n'a aucun rapport avec celle de la diméthylenitramine ou de son isomère qui sont produits en même temps.

0.3484 gr. de méthylenitramine furent emprisonnés dans un petit appareil ayant un tube de dégagement recourbé d'un mètre environ; cet appareil après être rempli d'acide carbonique fut fermé d'un côté à la lampe, puis chauffé au bain-marie pendant dix jours. Les gaz furent recueillis sur le mercure dans un tube contenant un peu d'une forte lessive caustique, pour absorber l'acide carbonique; on recueillit ainsi 27.8 c.c. à 23° C. et 766 m.m. qui agités avec de l'eau, renouvelée de temps en temps, diminuaient jusqu'à 5.1 c.c. On chauffa ensuite au bain d'huile pendant 4 heures à 170° C. puis enfin à 185° C.; on recueillit alors 27.6 c.c. dont 3.5 c.c. ne se dissolvaient pas dans l'eau. Enfin on cassa la pointe fermée de l'appareil on y fit passer de nouveau un courant d'acide carbonique ce qui fournit encore 22.2 c.c. dont 6.4 c.c ne furent absorbés ni par la potasse ni par l'eau.

En tout 0.3484 gr. ont donné 62.6 c.c. de protoxyde d'azote et 15 c.c. d'azote réduits à 0° C. et 760 m.m. 58.1 c.c. Az_2O et 13.6 c.c. d'Azote ou en poids 0.1147 gr. Az_2O et 0.01708 gr. d'Az.

Selon cette expérience on a trouvé que sur sept molécules de méthylenitramine il se dégage quatre molécules de

---

sante d'alcali pour retenir le β-naphtol en excès. On a obtenu ainsi des écailles blanches, insolubles dans l'eau et dans les alcalis, se fondant à 72° C distillant à 274° C, qui après avoir été recristallisées par l'éther ont été analysées avec le résultat suivant:

0.153 gr. ont domé 0.4676 gr. CO_2 et 0.890 gr. H_2O ou en 100 parties.
C 83.35 H 6.45.

Le calcul pour $C_{10}H_7OCH_3$ exige
C 83.54 H 6.33.

protoxyde d'azote et pas tout à fait une molécule d'azote.

Au lieu de présenter ces résultats dans une équation on pourrait, en négligeant d'abord les produits secondaires, se rendre compte de la réaction de la façon suivante. La méthylenitramine elle-même comme ses dérivés métalliques peut réagir de deux manières, d'abord comme si l'hydrogène ou le métal était lié à l'azote, puis comme s'ils étaient liés à l'oxygène, donc en deux formes tautomériques

$$\underset{\mathrm{H}}{\mathrm{CH_3.Az.AzO_2}} \quad \text{et} \quad \mathrm{CH_3Az{=}\underset{\underset{\mathrm{O}}{\|}}{Az}{-}OH}$$

Dans la seconde forme elle ressemblerait un peu aux corps diazoïques et pourrait se dédoubler facilement en alcool méthylique et protoxyde d'azote, c'est une forme non stable.

La transformation partielle dans la forme $\mathrm{CH_3Az{=}Az}\begin{smallmatrix}\diagup\mathrm{O}\\ \diagdown\mathrm{OH}\end{smallmatrix}$ ayant lieu par la chaleur, les dérivés méthyliques des deux formes pourraient se produire en même temps que l'eau par la réaction avec l'alcool méthylique et enfin une partie de l'alcool méthylique se soustrairait à cette action quand la quantité d'eau serait devenue très grande. Seulement cette explication ne contente pas, et ne peut être controlée par l'expérience; en effet il n'est pas vraisemblable que la méthylenitramine, ayant le caractère d'un acide très faible [3]), réagisse sur l'alcool méthylique et si l'on voulait chauffer la méthylenitramine avec l'alcool on obtiendrait les mêmes produits que sans celui-ci et il serait bien difficile de savoir si l'alcool ajouté avait pris part à la réaction sans un dosage exact des quantités relatives des deux isomères dans les deux cas, et encore les circonstances dans lesquelles ils se forment seraient toujours différentes.

D'autre part on pourrait expliquer la formation de la diméthylenitramine et de son isomère par une action des molécules de la méthylenitramine entr'elles. Le produit

---

[3]) Selon des recherches inédites de M. H. A. Rouffaer sur la conductibilité électrique.

accessoire serait alors l'azotamide AzO_2AzH_2 se dédoublant en eau et en protoxyde d'azote. L'alcool méthylique qu'on a trouvé pourrait être attribué à une décomposition de l'isomère de la diméthylenitramine par l'eau, analogue à celle qu'il subit par les alcalis, mais cette décomposition n'a pas été démontrée avec rigueur, les tubes dans lesquels on a essayé de la produire s'étant cassés. C'est à cette même action de l'eau qu'il faudrait alors attribuer la production de la petite quantité d'azote. Mais puisque des recherches analogues avec d'autres nitramines sont en train il vaudra mieux d'attendre leurs résultats avant de se prononcer.

Comme il peut y avoir plusieurs corps isomères de la diméthylenitramine nous avons comparé celui qui se produit par le chauffage de la méthylenitramine à celui qui se forme dans l'action de l'iodure de méthyle sur le dérivé argentique de la méthylenitramine et nous croyons que les deux sont identiques.

Si l'on chauffe au bain-marie de l'iodure de méthyle dilué dans cinq fois son poids d'éther absolu avec le dérivé argentique de la monométhylenitramine pendant huit heures environ, il se forme de l'iodure d'argent. Après filtration on a chassé l'éther au bain-marie et distillé le résidu. Par fractionnement on a pu en séparer un liquide passant entre 110° –114° C puis de la diméthylenitramine ordinaire bouillant de 186°—187° C et se cristallisant.

Le liquide séché sur du sulfate de sodium fondu et distillé de nouveau passe à 112° C. Son poids spécifique était de 1.079 à 20° C.

L'analyse élémentaire fournit le résultat suivant:

0.1256 gr. donnèrent 0.1227 gr. CO_2 et 0.076 gr. H_2O.
0.1467 „ „ 40 c. c. d'azote à 20° C et 762 m.m.

Donc trouvé en 100 parties.

C 26.64 H 6.72 Az 31.28.

Les cristaux de la diméthylenitramine, après avoir été

recristallisés par l'éther, fondaient à 57° C et furent analysés aussi.

0.1946 gr. donnèrent 0.1898 gr. CO_2 et 0.118 gr. H_2O.
0.1884 „ „ 51.2 c. c. d'azote à 20° C et 762 m. m.

Donc trouvé en 100 parties

	C 26.60	H 6.73	Az 31.21.
Le calcul exige	C 26.66	H 6.66	Az 31.11.

Il se forme donc dans l'action de l'iodure de méthyle sur le dérivé argentique de la méthylenitramine, la diméthylenitramine et un isomère ayant le même point d'ébullition que celui qu'on obtient dans la distillation de la monométhylenitramine. Cet isomère réagit de même vivement avec dégagement de gaz sur l'acide sulfurique concentré et colore la solution de l'α-naphtylamine dans l'acide acétique. Chauffé en tube clos avec deux fois son poids de potasse caustique et quinze fois son poids d'eau pendant deux heures au bain-marie il a complètement disparu. En ouvrant le tube avec précaution et en recueillant le gaz on obtint de deux grammes, qui peut être pouvaient contenir un peu de diméthylenitramine ordinaire, 420 c. c. d'azote c'est à dire les $^4/_5$ de l'azote qu'ils contiennent. Le liquide alcalin fut distillé, ce qui passait contenait un peu d'amine (peut être provenant de la diméthylenitramine ordinaire) on le neutralisa et le distilla de nouveau. Le liquide ainsi obtenu fut traité avec du chlorure de benzoyle et avec de la soude afin de transformer l'alcool méthylique en benzoate. Le benzoate fut repris par l'éther, séché sur du carbonate de potassium fondu, puis distillé. Il avait le point d'ébullition 199° C.

On a donc trouvé comme produits de décomposition l'alcool méthylique et l'azote, ainsi qu'avec l'isomère de l'allyleméthylenitramine, préparé de façon analogue, c'est à dire par les dérivés métalliques de la méthylenitramine, on avait trouvé l'alcool allylique et l'azote. Le même résultat encore qu'avec le produit de la distillation de la méthylnitramine.

Nous n'hésitons pas à considérer ces deux produits comme identiques. La question quelle formule doit être donnée à l'isomère de la diméthylenitramine dont nous venons d'indiquer deux différentes manières d'obtention ne peut encore être résolue. On pourrait provisoirement lui donner la formule $CH_3.Az{=}\underset{\underset{O}{\|}}{Az}.OCH_3$ en attendant les résultats des recherches de M.M. Franchimont et van Erp sur des corps analogues, car la production d'azote et d'un alcool dans la décomposition par les alcalis ne suffit pas pour éclairer cette action, il faut encore connaître les autres produits qui se forment en même temps et qui semblent être de nature aldéhydique.

Si nous nous sommes servis de la formule

$$CH_3.Az{=}Az\begin{matrix}{=}O\\ \diagdown OCH_3\end{matrix}$$

c'est en premier lieu parce qu'elle nous semble le plus simplement découler des faits observés et ensuite parce qu'il existe un isomère de la méthylenitramine [1]) auquel on pourrait donner d'après sa formation la formule

$$CH_3.\underset{\underset{OH}{|}}{Az}-Az{=}O$$

ou comme forme tautomérique

$$CH_3\underset{\underset{O}{\diagdown\ \diagup}}{Az-Az}-OH$$

dont il faut connaître d'abord les dérivés méthyliques.

Nous n'avons pas non plus perdu de vue qu'une tout autre sorte d'isomères pourrait se former encore et déjà nous avons fait quelques observations qui dans la suite pourraient peut-être démontrer leur existence.

[1]) Ce Rec. T. XII, p. 330.

Sur la d-mannose cristallisée,

PAR *M.* W. ALBERDA VAN EKENSTEIN.

Dans une note provisoire parue récemment [1]) j'ai annoncé que j'ai réussi à obtenir la d-mannose, connue jusqu'ici sous forme de sirop, à l'état cristallisé. Pour obtenir une mannose sirupeuse pure je me suis servi de la méthode suivie par M. HERZFELD [2]), c'est à dire que j'ai décomposé la mannosephénylhydrazone pure au moyen de la benzaldéhyde. Ce sirop pur a été dissous dans plusieurs dissolvants (alcools méthylique et éthylique absolus, éther, acétone, éther acétique) et dans leurs mélanges; les dissolutions ont été abandonnées à elles-mêmes, soit à la température ordinaire, soit à une température un peu plus élevée. Après plusieurs semaines la solution saturée dans le mélange d'alcool méthylique et d'éther sec (1 sur 1) abandonnait de petits cristaux. Au moyen de ces cristaux il était chose facile de faire cristalliser toutes les solutions, en premier lieu la solution aqueuse. On obtient le sucre anhydre pur et blanc en le recristallisant dans l'alcool éthylique de 90 p. 100. Il est probable qu'un hydrate existe; en contact avec un fragment d'un cristal de l'anhydride, la solution aqueuse concentrée fait naître le sucre anhydre.

---

[1]) Ce Rec. 14, 329. Je dois une grande quantité de noix angleuses (Phytelephas macrocarpa) à l'obligeance de la maison J. MULDER de Veendam.

[2]) Ber. 28, 442, 443.

L'analyse d'un échantillon, recristallisé dans l'alceol, a donné les résultats suivants:

0.2348 gr. ont donné 0.3464 gr. CO_2 et 0.1414 gr. H_2O.

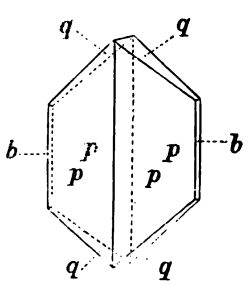
	Trouvé:	Calculé pour $C_6H_{12}O_6$
C	40.2 p. 100	40.0 p. 100
H	6.7 „	6.67 „ .

Le point de fusion est de 132°; le sucre fond sans se colorer. Il est excessivement soluble dans l'eau, 248 p. sur 100 p. d'eau à 17°. Le sucre, tel qu'on l'obtient par des recristallisations réitérées, a un goût assez amer; il en est de même d'un échantillon préparé par transformation de la d-glucose. 100 c. c. m. de la solution saturée dans l'alcool éthylique absolu contiennent à 17.5° 0.4 gr.; 100 c. c. m. de la solution dans l'alcool de 90 p. 100 4.2 gr., et 100 c. c. m. de celle dans l'alcool de 80 p. 100 10.8 gr. du sucre. La mannose cristallisée est multirotatoire; 3 min. après la dissolution, la solution aqueuse de 2 p. 100 avait un $[\alpha]_D = -13°.6$; six heures après la rotation était devenue constante et $[\alpha]_D = +14°.25$. Un échauffement jusqu'à 60° n'y changeait rien.

M. J. Mohr a eu l'obligeance de faire l'étude cristallographique de la mannose. En voici le résultat:

Système: rhombique;

$a : b : c = 0.319 : 1 : 0.826$



facettes observées:

$p = \infty P = (110)$

$q = \breve{P}\infty = (011)$

$b = \infty\breve{P}\infty = (010)$

p—b	observé	72° 20′
b—q	„	50° 27′
q—p	„	78° 51′
„	calculé	78° 51′

Les valeurs données ne sont qu'approximatives, parce que les surfaces des facettes étaient irrégulières. Il paraît résulter

de l'examen optique que o P soit le plan des axes optiques et que l'axe a est la bissectrice aigue.

Une des combinaisons caractéristiques de la mannose est l'α-méthylmannoside de M. E. Fischer. Pour une solution aqueuse de 1 p. 100 $[\alpha]_D$ est égal à $+ 82°.5$, pour une solution de 8 p. 100 il est de 79°.2. Une solution éthyl-alcoolique de 1 p. 100 a $[\alpha]_D = + 87°.3$. Voici la solubilité du corps à 17°: eau 24.6 gr., alcool éthyl. abs. 1.5 gr., alcool de 90 p. 100 3.2 gr., alcool de 80 p. 100 7.8 gr. sur 100 c. c. m. de la solution saturée. M. P. Jorissen de Leide, qui a eu l'obligeance de mesurer les cristaux, m'a remis les données suivantes:

Système: rhombique; hémiédrie sphénoïque.

$$a : b : c = 0.9336 : 1 : 0.9249$$

Facettes observées:

$$+ \frac{P}{2} = x\,(111),$$

$$- \frac{P}{2} = x\,(1\bar{1}1),$$

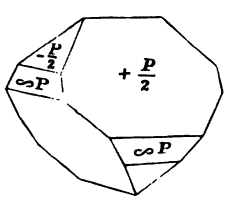
$$\infty P = (110),$$

$$\breve{P}\infty = (011),$$

$$\infty\breve{P}\infty = (010)$$

$$\text{et } o\,P = (001).$$

	Observé:		Calculé:
$1\bar{1}0$:	110	= 86° 4′	
$0\bar{1}1$:	011	= 85° 22′ [1])	
$0\bar{1}1$:	$0\bar{1}\bar{1}$	= 94° 18′ [1])	94° 28′
$0\bar{1}0$:	$0\bar{1}1$	= 47° 19′	47° 14′
$x\,(1\bar{1}\bar{1})$:	$x\,(111)$	= 108° 6′	107° 52′
$\bar{1}\bar{1}0$:	$0\bar{1}0$	= 46° 42′	46° 58′
$1\bar{1}0$:	$0\bar{1}0$	= 46° 55′	"
$x\,(\bar{1}\bar{1}1)$:	$\bar{1}\bar{1}0$	= 36° 17′	36° 26′



[1]) Ces deux angles sont supplémentaires. Leur somme étant de 179° 40′, la valeur de 85° 32′, au lieu de 85° 22, a servi comme base aux calculs.

$x(\bar{1}\bar{1}\bar{1}):\bar{1}\bar{1}0 =$	36° 33′	36° 26′
$x(1\bar{1}1):1\bar{1}0 =$	„ 24′	„
$x(\bar{1}\bar{1}1):1\bar{1}0 =$	„ 19′	„
$x(111):110 =$	„ 40′	„
$x(11\bar{1}):110 =$	„ 27′	„
$x(111):011 =$	35° 52′	36° 4′
$x(111):0\bar{1}1 =$	36° 31′	„
$x(\bar{1}\bar{1}1):0\bar{1}1 =$	35° 40′	„
$x(\bar{1}\bar{1}\bar{1}):0\bar{1}\bar{1} =$	36° 14′	„
$x(\bar{1}11):011 =$	35° 47′	„

J'ai tâché à plusieurs reprises et par différentes méthodes d'opération de préparer le β-méthylmannoside. Cependant toutes mes expériences ont été sans succès, de sorte qu'il faut admettre que cet isomère, s'il peut exister, se transforme excessivement vite dans la combinaison α.

Je tiens à apporter tous mes remercîments à M. J. VAN DE KASTEELE, adjoint du laboratoire, qui m'a assisté avec beaucoup d'habileté.

Amsterdam, Mars 1896.

Laboratoire de l'impôt de l'état.

Sur les méthyl-, éthyl-, amyl-, allyl-, benzylphénylhydrazones et les β-naphtylhydrazones des sucres,

PAR *M.M.* W. ALBERDA VAN EKENSTEIN ET C. A. LOBRY DE BRUYN.

Dans une note antérieure [1]) nous avons appelé l'attention sur le fait, que les hydrazones, dérivées des homologues de la phénylhydrazine ordinaire, peuvent rendre de grands services quand il s'agit d'identifier ou de séparer certains sucres. Dans le présent mémoire nous allons donner la liste complète de ces hydrazones avec leur point de fusion, leur solubilité dans les alcools méthylique et éthylique, et leur pouvoir rotatoire dans l'alcool méthylique ou dans l'acide acétique glacial.

Il faut remarquer d'avance, que les hydrazones ont été préparées en additionnant à la solution concentrée et chaude du sucre la quantité équivalente des hydrazines, dissoute dans la quantité moléculaire d'acide acétique glacial.

La plupart des sucres font naître momentanément un précipité cristallin; quelques hydrazones pourtant, notamment celles de glucose et de lactose, se forment plus lentement. Les hydrazones précipitées, agitées avec un peu d'alcool méthylique, puis additionnées d'eau, ont été essorées à la trompe et recristallisées dans l'alcool de 30 à 50 p. c. Filtrées

---

[1]) Ce Rec. 15, 97.

LISTE DES PHÉNYLHYDRAZONES.

	Couleur.	pt. d. fus.	Solubilité à 16–18° sur 100 c. c. m. de la solution.			Pouv. rotat. d'une solut. de 0.5 p. c.	
			eau.	alc. éthyl. abs.	alc. méth. abs.	dans l'alc. méth.	d. l'ac. acét. gl.
méthyl-							
mannose . .	blanche	± 178°	0.2 à 0.06 gr.	0.05 à 0.2 gr.	0.59 gr.	+ 8°.6	
arabinose .	»	161				+ 4 .3	— 21.8
rhamnose .	»	124			[1])	— 0 .3 ([3])	
galactose. .	»	180			[2])		
éthyl-							
galactose. .	blanche	169		0.1 gr.		0	[4])
mannose . .	jaune cl.	159	»	0.2 »		+ 14 .6	
arabinose .	»	153		0.4 »		0	— 24.6
rhamnose .	»	123			[1])	— 11 .6	
amyl-							
galactose. .	jaune cl.	116		0.6 gr.		+ 4 .4	
mannose . .	»	134		3.5 »		+ 9 .2	
arabinose .	»	120		3.6 »		0	+ 2.8

rhamnose .	„	185	„	—		0	
glucose . . .	„	155		—		— 5.3	
lactose . . .	„	132		0.2 „		— 14.6	
mélibiose .	„	197		0.3 „		+ 21.2	+ 8
benzyl-							
galactose . .	jaune cl.	154		0.08 „	0.9 „	— 17.2	
mannose . .	blanche	165		0.2 „	0.55 „	+ 29.8	— 10.6
arabinose .	„	170	„	0.06 „	0.4 „	— 14.6	— 12.8
rhamnose .	jaune cl.	121		6.7 „	15.4 „	— 6.4	— 2.1
glucose . . .	„	150		0.10 „	0.5 „	— 33.0	— 20.2
lactose . . .	„	128		0.06 „	0.9 „	— 25.7	
β. naphtyl-				alc. de 96 p. 100			
galactose . .	brune	167	0.14	0.24 „		+ 24.8	+ 2
mannose . .	„	157	0.18	0.25 „		+ 16.8	0
arabinose .	„	141	0.22	0.62 „		+ 22.5	+ 7
rhamnose .	„	170	0.20	0.44 „		+ 8.4	— 11.8
glucose . . .	„	95	0.25	5.0 „	[1])	+ 40.2	0
xylose . . .	„	70	0.32	6.62 „		+ 18.6	+ 15.8
lactose . . .	„	203	0.07	0.2 „		0	+ 7
maltose . . .	„	176	—	0.4 „		+ 10.6	
mélibiose .	„	135	—	1.3 „		+ 15.9	

[1]) très bien soluble. [2]) presque insoluble. [3]) Sol. de 4 p. c. dans le tube de 100 m. m. $\alpha = -0°7'.5$.
[4]) presque insoluble dans l'ac. acét.

et lavées de nouveau, elles ont été séchées dans un exsiccateur.

Les hydrazones figurant dans la liste sont celles que nous avons préparées en suivant la voie indiquée. On voit par conséquent que la fructose, la sorbose et la maltose ne donnent pas du tout des précipités, tandis que la xylose ne fait naître qu'un seul, la β-naphtylhydrazone. La glucose et la lactose ne forment pas un précipité avec la méthyl- et l'éthylphénylhydrazine.

Le nombre des hydrazones formées va à peu près en augmentant avec le poids moléculaire des radicaux alkylés.

Les points de fusion ne sont pas toujours très distincts; plusieurs des hydrazones commencent à se colorer avant la fusion; la vitesse de l'échauffement exerce également une influence, surtout pour les hydrazones qui se décomposent avant la fusion, tout comme du reste pour les hydrazones et osazones de la phénylhydrazine ordinaire. Ceci n'empêche cependant pas que les points de fusion puissent servir à l'identification d'un sucre.

Il est clair que le peu de solubilité de la plupart des hydrazones dans l'alcool méthylique rend un peu incertaines les valeurs du pouvoir rotatoire. Dans la plupart des cas nous nous sommes servis de solutions, ne contenant que 0.5 p. c. de la substance. Pour quelques-unes des hydrazones, notamment pour celles dont la rotation en solution méthylalcoolique n'était pas perceptible, nous avons déterminé le pouvoir rotatoire de la solution dans l'acide acétique glacial. Nous voulons remarquer cependant, que les nombres trouvés n'ont pas trait à l'hydrazone même, parce qu'elle est décomposée; pourtant ils peuvent rendre quelque service en certains cas où il s'agit d'identifier un sucre.

Toutes les hydrazones, bouillies en solution aqueuse avec de la benzaldéhyde, sont décomposées quantitativement; elles peuvent souvent servir par conséquent à la préparation d'un sucre pur, présent dans un mélange.

Quelques-unes des hydrazones, notamment les benzyl-,

allyl- et amylhydrazones de la galactose, présentent la faculté de former des gelées, si l'on refroidit promptement les solutions bouillantes de 0,100 à 0,250 gr. dans 25 c. c. m. d'eau. Si l'on fait refroidir lentement, la gelée ne se dépose pas si nettement. Comme il paraît qu'on ait affaire ici à une transformation successive de l'état colloïdal dans l'état cristallin, ces phénomènes méritent un examen plus détaillé.

Amsterdam, Juillet 1896.

EXTRAITS.

La vitesse de la transformation des composés diazoamidés dans les corps amidoazoïques isomères,

PAR. *M.* R. U. REINDERS. [1])

L'auteur s'est proposé d'étudier cette transformation remarquable, quant à l'influence de l'acide ajouté, du dissolvant et de la température.

Méthode de recherche.

Elle se base sur la propriété des composés diazoamidés de perdre deux atomes d'Az, quand on les chauffe jusqu'à l'ébullition avec un acide dilué — propriété qui n'appartient pas au produit de la transformation.

Le mélange à étudier fut donc chauffé à la température choisie (25°, 35°, 45° ou 55°) dans un bain-marie selon la méthode de M. OSTWALD. Au bout d'un certain temps un échantillon du liquide fut enlevé au moyen d'une pipette, et transporté dans un flacon, taré d'avance. Pour empêcher une transformation ultérieure, un peu de soude caustique avait été introduite dans le flacon. On mesura la quantité d'azote, fournie par le composé diazoamidé encore présent, en faisant usage de l'appareil de M. STAEDEL.

[1]) Thèse pour obtenir le grade de Docteur en Chimie. Zwolle. J. J. TYL Succrs 1896.

Les expériences de l'auteur ont démontré d'abord, que la dite transformation est unimoléculaire, comme p. e. l'inversion du sucre, de sorte que la quantité x, transformée après un temps t et la quantité a présente au début, sont liées par l'équation:

$$kt = \log. \text{ nat } \frac{a}{a - x}$$

(k = constant).

Comme exemple je cite l'expérience suivante:

50 gr. d'aniline, 0,183 gr. d'acide chlorhydrique (sous forme de sel d'aniline) et 4,925 gr. de diazoamidobenzène furent chauffés pendant 18 heures à la temperature de 25°. On trouva pour la quantité transformée 21 p. 100 et pour la constante k: 0.00566.

Dans la majorité des cas le diazoamidobenzène a servi comme objet d'étude; dans un nombre plus restreint d'expériences d'autres corps du même groupe ont été employés. Exposons succinctement les résultats obtenus.

Influence de la concentration.

D'abord l'auteur trouva que la constante k est directement proportionelle à la concentration de l'acide mis en jeu; puis, que la concentration du composé diazoamidé est sans influence sur le résultat, comme on aurait pu s'y attendre pour une réaction monomoléculaire. Pourtant cette concentration ne doit pas dépasser une certaine limite.

Influence de l'acide ajouté.

En employant l'aniline comme dissolvant, k fut déterminé pour les acides différents. Le choix de ceux-ci parut cependant fort restreint, soit parce que les sels correspondants étaient insolubles (ac. sulfurique, ac. oxalique), soit parce qu'une réaction secondaire venait de troubler les expériences, savoir la formation d'anilides, principalement avec les acides organiques faibles. Les recherches ont donc été limitées aux acides hydrochlorique, bi- et trichloracétiques, et les constantes k pour ces acides parurent être dans la même proportion — la concentration étant égale — que celles qu'on

a dérivées des expériences sur l'inversion du sucre. Pourtant — l'inversion du sucre ayant lieu en solution aqueuse, et la constante k pour celle-ci dépendant de la concentration des ions de l'hydrogène — il reste à élucider la question, pourquoi les solutions des sels d'aniline, en prenant l'aniline comme dissolvant, se comportent comme les solutions dans l'eau des acides correspondants. L'auteur suppose d'abord que les sels d'aniline, dissous dans l'aniline, soient décomposés en acide et en base, et puis, que l'ionisation de ces sels soit beaucoup plus faible que, mais du reste proportionelle à, celle qu'on admet dans la solution aqueuse.

Influence de la température.

La température a une action accélératrice assez considérable sur le phénomène. Dans les mêmes conditions d'expérience, pour lesquelles la constante k est égale à 0,006 environ, lorsque la température monte à 25° (voir plus haut), l'auteur a trouvé:

0,0246 pour 35°,
0,081 pour 45°,
0,2529 pour 55°.

Ces résultats s'accordent assez bien avec la formule connue de M. VAN 'T HOFF:

$$\log k = -\frac{A}{T} + C.$$

L'auteur a trouvé:

$$A = 5356 \text{ et } C = 15,75$$

pour le système: aniline, acide hydrochlorique, diazoamidobenzène, de sorte qu'on peut dresser une formule générale pour la transformation de ce système dans le système isomère.

Influence du dissolvant.

Le chloroforme, la benzine et l'alcool absolu ont été employés. On ne peut pas se servir des deux premières substances, à cause de réactions secondaires, et même l'alcool ne donne pas des résultats aussi satisfaisants que l'aniline. Le grandeur k, au lieu d'être constante comme auparavant, décroît rapidement. L'auteur admet que cette différence entre

l'aniline et l'alcool doive être expliquée par une diminution continuelle de l'acide hydrochlorique libre, dans le cas de l'alcool — cet acide se combinant avec l'amidoazobenzène formé, tandis que l'aniline par son caractère basique empêche cette combinaison. Toutefois le chlorhydrate de l'amidoazobenzène doit être dissocié plus ou moins dans la solution alcoolique, parce qu'il se forme assez rapidement beaucoup plus de cette base, que l'acide hydrochlorique n'en peut neutraliser.

L'auteur a tâché de trouver une formule, dans laquelle cette réaction secondaire soit mise en compte; il en déduit une nouvelle constante $K \varkappa c$. Le calcul des expériences: diazoamidobenzène, acide chlorhydrique, alcool et en général de celles, dans lesquelles l'alcool entre comme dissolvant, donne cependant pour $K \varkappa c$ des valeurs assez différentes, quoiqu'elles s'écartent un peu moins de l'égalité que celles de k. Il faut donc admettre que d'autres réactions encore inconnues interviennent.

Enfin l'auteur cite quelques expériences, dans lesquelles les homologues du diazoamidobenzène furent transformés dans leurs isomères.

Pour le diazoamidotoluène et la paratoluidine comme dissolvant on trouve k 8—9 fois plus petit que pour le diazoamidobenzène. Plusieurs autres corps du même groupe, principalement ceux qui possèdent un ou deux radicaux n'étant pas phényle, se décomposèrent pendant la réaction, en donnant du diazoamidobenzène, de sorte que l'on trouve la vitesse de transformation de ce dernier corps comme résultat des expériences.

W. S.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur un peroxy-azotate d'argent,

PAR *M.M.* E. MULDER ET J. HERINGA.

(*Deuxième Mémoire* [1]).

Le but de l'étude poursuivie du peroxy-azotate d'argent, donnée dans les pages suivantes, est d'élargir notre connaissance surtout sur les points suivants:

a. Aborder une fois de plus la question de la teneur du composé en eau, cette question étant relativement de beaucoup de valeur. L'appareil employé est tel, que tout doute à cet égard peut être écarté.

En même temps, faire quelques modifications dans d'autres dosages des corps constituants.

b. Savoir, s'il est possible de se procurer un produit, n'étant pas, ou pas sensiblement, assujetti à une décomposition spontanée, ou en d'autres termes, à une décomposition à la température ordinaire; et cela, en se servant pour la préparation du composé argentique noir, de solutions de concentration très diverse, et en opérant d'une manière convenable.

---

[1]) Ce Mémoire fut présenté le 29 Février 1896 à l'Acad. royale des Sciences d'Amsterdam.

Voir le premier Mémoire ce Recueil T. XV, p. 1.

c. Savoir aussi, si ce corps a une température de décomposition explosive déterminable, température qui ne doit pas être confondue avec la température de décomposition lente.

d. Déterminer aussi, si une partie de l'oxygène excédant s'éliminerait plus facilement que le reste et

e. enfin, s'il est possible de pénétrer tant soit peu dans la structure relative du composé en question; et cela, en se basant surtout sur la connaissance acquise relativement au point *d.*

Sur l'appareil, dont on s'est servi. La disposition est au fond la même que dans les expériences précédentes, seulement les tubes sont combinés à l'émeri, combinaison exécutée avec beaucoup de soin. La matière à chauffer se trouve dans un tube en U (à fermer à l'émeri avant et après l'expérience aux deux bouts avec des bouchons de verre); de chaque côté se trouve un tube rempli avec du chlorure de calcium (de même à fermer à l'émeri par des bouchons de verre), chacun des deux étant en communication (de même à l'émeri) avec un tube contenant de l'acide sulfurique, l'un de ces derniers se trouvant en communication avec d'autres tubes pour purifier l'air, venant d'un gazomètre.

Le tube en U avec la matière est chauffé dans un bain de fine limaille de cuivre, qui est un assez bon conducteur pour la chaleur.

Les dits cinq tubes principaux sont suspendus à un statif par des fils de plomb, en s'appuyant du reste quelque peu sur des corps de bois de dimensions diverses et des coins de bois (le tout couvert de ouate), afin de pouvoir donner à quatre des cinq tubes le soutien exigé et l'élasticité désirable; tout l'appareil était encore placé sur des plaques épaisses de caoutchouc. Le tube en U trouvait assez d'appui dans la limaille de cuivre.

Sur la présence ou l'absence d'eau dans le composé argentique noir cristallin. Première expérience. On partait de la préparation N°. 24, avec une concentration de 200 gr. d'azotate d'argent dans un litre de la solution, et d'une quantité de matière de 0.6953 gr.. Sous *a*, *b*, *c* et *d* se trouvent successivement mentionnés l'augmentation en poids du tube à gauche à chlorure de calcium (le plus près du gazomètre à air); l'augmentation en poids du tube à chlorure de calcium à droite du tube en U (avec la matière); la diminution en poids du tube en U et la température jusqu'à laquelle on chauffa (avec quelques remarques):

a	*b*	*c*	*d*
0	0.0009 gr.	0.0599 gr.	D'abord jusqu'à et à 100°, puis à 132°—139°, dans un courant très lent d'air sec.

Comme on a pu se convaincre déjà par des expériences, mentionnées dans le premier mémoire, la décomposition du corps en question peut avoir lieu brusquement (de façon explosive) et lentement. On traitera plus tard amplement ce sujet. Il suffit pour le moment de savoir, qu'on désirait dans l'expérience qu'on décrit une décomposition instantanée. C'est pourquoi on ne chauffa pas longtemps; on commença d'abord à chauffer jusqu'à et à 50°—55° etc., mais on laissa la température augmenter relativement vite. La décomposition explosive semble avoir eu lieu à environ 70°—75°, mais on n'est pas sûr du reste quant à cette température. En tout cas il. est plus que vraisemblable, qu'elle n'aura pas atteint 100°. Mais à présent cette question ne nous intéresse pas ; au contraire l'augmentation en poids des tubes avec du chlorure de calcium, et surtout de celui placé à droite, nous occupe davantage. Comme on voit, l'augmentation du tube à gauche est zéro, et celui à droite (le plus éloigné

des deux tubes du gazomètre) encore moins que 1 milligr. Et cette quantité restreinte est encore à réduire, car une petite quantité de la matière fut entraînée par le courant d'oxygène (excédant), devenant libre; il reste encore peut-être d'autres causes d'erreur de nature diverse. La quantité d'eau devient par conséquent tellement petite, qu'elle ne se laisse pas déterminer; ou en d'autres termes, le corps noir cristallisé ne contient pas d'eau. On l'a déjà dit dans le premier mémoire, mais on se servait alors de petits tubes de caoutchouc, ce qui est toujours une méthode fâcheuse d'opérer, quand il s'agit de doser une quantité relativement très petite d'eau.

En calculant l'oxygène excédant, sans tenir compte de l'augmentation de 0.0009 gr., on trouve, pour une perte par conséquent de 0.0599 gr., pour l'oxygène excédant 8.61 p. 100. En tenant compte de l'augmentation mentionnée de 0.0009 gr., et en envisageant celle-ci comme étant due à de la matière entraînée, on a, pour la perte réelle en poids du tube en U avec la matière, $0.0599 - 0.0009 = 0.059$ gr., ou 8.48 p. 100 (la formule adoptée déjà dans le mémoire précédant, à savoir $2\,Ag_3O_4 . AgAzO_3$ exigeant 8.46 p. 100).

Deuxième expérience. On fit encore une expérience dans cette direction avec la même préparation N° 24 (avec une concentration de 200 gr.). Le composé fut décomposé dans environ les mêmes conditions que dans l'expérience précédente, donc plutôt de façon explosive, et en partant de même (en vue d'une décomposition brusque) d'une quantité relativement petite, soit celle de 0.5953 gr. de la substance. Quoique le bain de cuivre ne fût pas élevé rapidement en température, la décomposition instantanée semblait avoir lieu à environ 50° (on peut pourtant se tromper à cet égard de plusieurs degrés, si on ne chauffe pas très doucement).

Les résultats de l'analyse se trouvent ci-dessous, donnés de la même manière qu'en haut (voir auparavant la signification de *a*, *b*, *c*, etc.):

a	*b*	*c*	*d*
0.0003 gr.	0.0005 gr.	0.0491 gr.	D'abord au-dessous de 100°, puis jusqu'à et à 130°—135°; dans un courant d'air lent.
	0.0007 „	0.0019 „	

Comme dans l'expérience précédente, les cristaux furent réduits presque tout-à-fait en poudre, de sorte qu'il semble bien permis de supposer, que l'eau entière présente ait été mise en liberté déjà au-dessous de 100°, et que par conséquent 0.0005 gr. pourraient représenter l'eau devenue libre, car de la matière ne semblait pas avoir été transportée. Le tube avec du chlorure de calcium qui se trouve à gauche (*a*) n'intervient pas dans la discussion, le courant d'air allant de gauche à droite (de *a* vers *b*). Et l'augmentation de 0.0005 gr. serait encore à réduire. Car, comme le prouve le tube *a*, il y peut avoir une erreur. Mais même en prenant la somme de l'augmentation des deux tubes (*a* et *b*), on devrait conclure que l'eau n'entre pas comme corps constituant dans la molécule du corps noir cristallin.

On pourrait faire la remarque que, les tubes étant joints à l'émeri (et pourvus de bouchons en verre, également à l'émeri), la différence des tubes avant et après l'analyse devrait être généralement plus petite (si l'eau de la matière en question n'exerce pas d'influence sur le poids). C'est bien ainsi, mais les tubes étant seulement à l'émeri, sans qu'on se fût servi de graisse etc., l'appareil du reste étant très simple, la fermeture laisse bien de temps en temps quelque peu à désirer; on pouvait cependant pourvoir facilement à cela (pendant l'expérience). Il fallait aussi se familiariser avec l'appareil, de sorte que les différences devenaient relativement plus petites, après qu'on eût travaillé quelque temps avec l'appareil en question.

Pour le percentage de l'oxygène excédant on a, calculé sur 0.0491 + 0.0019 = 0.051 gr., 8.57 (avec plus de précision 8.567).

Dans la première phase de la décomposition qui était alors explosive la perte du tube en U fut 0.0491 gr. (voir la table), correspondant avec 8.25 p. 100, de sorte qu'une partie de 0.32 p. 100 restait encore. On pouvait du reste se convaincre de ce qu'une partie du corps n'était pas réduite en poudre, mais avait persisté dans l'état cristallin primitif. La formule $2\,Ag_3O_4 . AgAzO_3 = 3\,Ag_2O . 5\,O . AgAzO_3$ exige, comme on l'a dit en haut, 8.46 p. 100 (avec plus de précision 8.461 p. 100), pour l'oxygène excédant.

Quelques expérimentateurs ont bien déterminé l'eau d'une façon directe (en la dosant donc sous forme d'eau), mais n'ont point fait attention, comme il semble, à ce qu'une partie de la matière puisse être entraînée en cas de décomposition explosive. En se servant comme matière absorbante d'un tube avec de l'acide sulfurique, cette petite quantité de matière entraînée peut très bien échapper à l'attention, et de même avec un tube avec du chorure de calcium, mais alors moins facilement (par suite du petit tampon de coton dans le tube placé en avant, qui la retient; la matière étant de couleur noire, même une fraction d'un miligr. peut très bien être distinguée). Quand on ajoute à cette cause d'erreur encore celle qui est produite par l'emploi de petits tubes de caoutchouc pour combiner les tubes, l'erreur expérimentale commise par quelques expérimentateurs s'explique sans peine. On a pesé de l'eau atmosphérique et peut-être de la matière même, comme étant de l'eau appartenant à la molécule comme partie intégrante.

Troisième expérience. Faite de même avec la préparation N°. 24 (concentration 200 gr.), et encore avec décomposition explosive (ce qu'on peut faire à volonté, comme une décomposition lente). Comme dans toutes les expériences, dont il est question dans ce mémoire, on faisait usage de l'appareil décrit, dont les tubes étaient joints à l'émeri. On partait de 0.9666 gr. de matière et chauffait d'abord lentement au-dessous de 100°. A environ 56° la décomposition explosive semblait se réaliser (mais, comme on faisait

remarquer plus haut, on n'est pas encore sûr quant à la température de décomposition explosive à plusieurs de degrés près; en tout cas il semble, qu'elle eut lieu au-dessous de 100°).

Pendant l'expérience le premier jour l'appareil était clos à gauche (ce qui veut dire ici, que le robinet du gazomètre était fermé), au contraire il était ouvert à droite. La décomposition explosive ayant eu lieu, le robinet fut ouvert, et on laissait passer un lent courant d'air. Dans la suite de l'expérience, les autres jours, on laissait passer un courant d'air lent pendant l'échauffement du tube. C'est avec intention, que les conditions furent changées tant soit peu presque dans chaque expérience, afin de faire de plus en plus la connaissance du corps en question, pour ce qui concerne le mode de décomposition.

La table suivante peut donner les autres indications nécessaires (voir auparavant la signification de *a*, *b*, *c* et *d*). On y a ajouté le nombre de jours que durait l'expérience (les deux expériences précédentes n'exigeaient que quelques heures).

Nombre des jours.	a	b	c	d
1	—0.0001 gr.	0.0003 gr.	0.0793 gr.	Chauffé d'abord jusqu'à et à 56°, puis jusqu'à 91° environ.
2	—0.0002	—0.001 „	0.0045 „	Chauffé jusqu'à et à 130°—135°.
2—3	—	—	—0.0003 „	
3	—0.0002 „	0	—0.0002 „	

Dans les premières séries d'expériences (voir le premier mémoire) on chauffa généralement à une température plus élevée. Cela vient en partie de ce qu'on n'était pas encore assez au courant du corps en question pour ce qui concerne le mode de décomposition, et que plus tard on a trouvé qu'un échauffement plus long peut abaisser la température

maximum. En d'autres termes, le temps peut intervenir comme facteur. Les valeurs ci-dessus avec le signe — annoncent une diminution en poids, au lieu d'une augmentation qui a lieu généralement. Peut-être la température différente de la chambre d'observation et de la balance (il faisait froid) en est la cause; on n'a cependant pas de certitude à cet égard. Mais cela n'empêche pas de considérer aussi le résultat de cette expérience pour concluant quant à la teneur en eau du corps en question. Car la plus grande partie de l'oxygène excédant étant éliminée, l'augmentation du tube à chlorure de calcium à droite (b) n'est que de 0.0003 gr., différence qui peut, pour ainsi dire, se présenter toujours.

En prenant la somme des valeurs sous *c*, on trouve 0.0833 gr., répondant à 8.62 p. 100 pour l'oxygène excédant.

L'augmentation minime du tube à droite (b) fait conclure, que de la matière ne fut pas entraînée (du moins d'une façon appréciable), par suite de la décomposition explosive.

Quatrième expérience (voir plus tard l'analyse de la préparation N°. 24). Il s'agit encore de la préparation N°. 24 (faite par conséquent avec une concentration de 200 gr. d'azotate d'argent dans un litre de la solution). Il s'entend, qu'on n'a pas besoin de plusieurs préparations faites avec des concentrations différentes, mais qu'une même préparation, faite avec une et la même concentration, suffit pour le but qu'on s'est proposé. Car il est démontré dans le premier mémoire d'une façon assez évidente, que la composition est indépendante de la concentration de solution (qui a servie à la préparation). Il s'agit bien ici toujours du même corps, quelle que soit du reste la concentration, cristallisant en octaèdres agglomérés en forme d'aiguilles, de couleur noire. Il peut être question seulement de substances accessoires en quantité variable, donc d'impuretés. L'eau n'étant présente dans aucune des préparations analysées, il est permis d'en conclure, que l'eau ne se

trouvera pas comme corps constituant dans une préparation quelconque. Comme substance accessoire l'eau entre probablement dans les cristaux, ainsi que l'acide azotique libre (et l'azotate d'argent libre), mais la quantité semble en être très limitée, ce qui ressort surtout de la teneur en oxygène excédant, dont la différence est petite (pour des préparations avec des concentrations très variées), et, comme on sait, cette teneur inclut celle en eau (et en acide azotique). C'est en général seulement une petite fraction d'un pour cent, et pas davantage (voir le tableau de toutes les analyses faites, plus tard), en se basant sur la formule: $2\,Ag_3O_4 . AgAzO_3$.

Dans l'expérience suivante on partait de 2.1156 gr. de matière. L'appareil dont on se servait était encore le même. Comme d'ordinaire, le tube en U fut pesé, puis on introduisit la substance et on pesa de nouveau; le poids de la matière étant controlé par la différence en poids du petit tube de matière. Dans la table suivante on donne sous *a*, *b*, *c* et *d* successivement:

a. l'augmentation en poids du tube à chlorure de calcium à gauche (près du gazomètre);
b. l'augmentation du tube à chlorure de calcium à droite;
c. la diminution en poids du tube en U avec la matière;
d. la température, et le temps d'échauffement, avec les remarques nécessaires.

En outre on a donné le nombre de jours, que dure l'expérience (chaque jour plusieurs heures).

Pendant l'échauffement, les deux premiers jours, le tube à gauche (près du gazomètre) était fermé, le tube à droite restait ouvert. Dans les premières séries d'expériences, on fermait l'appareil aux deux bouts en même temps, et cela pour le cas, où la décomposition serait explosive; cette façon d'expérimenter pouvant aussi avoir de l'influence sur la vitesse de décomposition. Après l'échauffement on laissait passer un courant lent d'air sec, pour chasser l'oxygène

devenu libre du tube en U et des tubes remplis avec du chlorure de calcium, comme dans les expériences précédentes. Les deux jours suivants, on laissait passer durant toute la durée de l'expérience un lent courant d'air. Il n'y avait pourtant alors que des traces d'oxygène à éliminer, ce qui était favorisé peut-être sous ces circonstances.

On chauffa successivement à des températures lentement croissantes, jusqu'à ce qu'il n'y eût plus de perte en poids du tube en U. Dans plusieurs des expériences précédentes ce chemin n'a pas été précisément suivi ainsi, la température, où s'accomplit une décomposition totale, étant alors connue (les expériences n'ont pas été faites du reste toujours dans l'ordre décrit). Dans l'expérience en question la perte en poids du tube en U s'est fortuitement annulée tout-à-fait (étant zéro) le dernier jour.

Le tableau suivant contient les résultats de l'expérience avec la préparation N°. 24, faite avec une concentration de 200 gr. d'azotate d'argent dans un litre; en partant de 2.1156 gr. de matière.

	a	b	c	d
premier jour	0.0001 gr.	0.0007 gr.	0.0306 gr.	jusqu'à et ½ heure à 60°—75°. 1 heure à 70°—75°. ½ „ „ 75°—80°. ½ „ „ 85°—90°. ½ „ „ 90°—95°.
deuxième jour	0.0001 „	0.0007 „	0.1478 „	Du gaz devint libre à environ 92°. Il fut chauffé davantage jusqu'à 130°, 1¾ heure.
séjourné (jusqu'au troisième jour)	—	—	0.0003 „	
troisième jour	0	0.0005 „	0.0005 „	Chauffé 1 heure jusqu'à et à 130°—132°.
quatrième jour	0.0004 „	0.0004 „	0	Chauffé 1 heure jusqu'à et à 135°—140°.

total 0. 1792 gr.

Cette somme répond à une perte de 8.47 p. 100, donc à une teneur en oxygène excédant de 8.47 p. 100 (y compris comme auparavant les traces d'eau et d'acide azotique, peut-être présentes). Comme il ressort de l'augmentation minime en poids du tube avec du chlorure de calcium à droite (b) le premier et le deuxième jour (les jours suivants n'entrent pas en considération, vu la température de presque 100° atteinte; en tout cas cela fait relativement peu changer le résultat), la quantité d'eau (et d'acide azotique libre), présente peut-être dans le corps noir, a peu de signification. Et cela davantage, en prenant en considération, qu'il se trouve dans ces chiffres une faute d'expérience. La petite correction à faire, pour éliminer cette faute, ne peut pas être donnée, comme il suit p. e. dans cette expérience des valeurs sous *a*, qu'on peut considérer comme étant des fautes d'expérience. Aussi le tube avec du chlorure de calcium à droite (b) n'est pas placé précisément dans les mêmes conditions que le tube à gauche (a), de même pour ce qui concerne la combinaison plus ou moins hermétique avec les autres tubes, qui de temps en temps fut interrompue un peu (comme on l'a déjà fait observer).

La différence entre la quantité d'oxygène excédant exigée par la formule $2\,Ag_3O_4 . AgAzO_3$, 8.46 p. 100, et celle trouvée, 8.47 p. 100, est aussi tellement minime que, en se basant sur cette formule, qui est à adopter du moins à présent, la conclusion sera encore permise que le corps de Ritter est exempt d'eau (comme corps constituant). S'il fallait encore un argument en faveur de l'absence d'eau comme substance intégrante, on pourrait ajouter, que l'augmentation en poids du tube à chlorure de calcium a diminuée très notablement après la substitution de la combinaison des tubes à l'émeri à celle avec des petits tubes en caoutchouc (voir le premier mémoire).

On n'a pas encore parlé de la diminution en poids de la substance de la préparation N°. 24, en rapport avec le dosage de l'oxygène excédant (+ traces d'eau, etc.), pendant

le séjour après la préparation (sans compter le peu de temps nécessaire pour éliminer complètement l'eau adhérente aux cristaux, pendant lequel un peu d'oxygène excédant peut de même avoir été éliminé). On renvoie du reste, quant à ce sujet, au chapitre suivant traitant de la décomposition spontanée du corps en question. Ajoutons seulement, qu'on y a fait attention, tant dans la dernière expérience que dans celles qui précèdent; et que, généralement, cette source d'erreur est très minime.

Il y a encore un point qui doit être relevé en peu de mots. En laissant séjourner le composé noir cristallin, après qu'il a été chauffé, il s'est présenté quelquefois, comme il semble (ce n'est pas démontré), que la décomposition se poursuivît, quoique beaucoup plus lentement, plus vite cependant que d'ordinaire à la température ambiante (voir dans la dernière expérience la diminution de 0.0003 gr.).

Maintenant que l'on a prouvé que le corps de Ritter est exempt d'eau, comme partie intégrante (ce qui veut dire ici, d'eau de cristallisation ou de constitution), il sera bien permis d'ajouter au chapitre dernier, que les différences énormes dans la teneur en eau des expérimentateurs divers (voir aussi à ce sujet le premier mémoire) rendait en quelque sorte assez probable, en rapport avec la teneur trouvée relativement petite, que le composé ne contînt pas d'eau constitutive.

Et encore, les sels d'argent en général ne contiennent pas d'eau de cristallisation. Aussi le corps cristallisé en question maintient ses facettes brillantes, pendant des mois, sous un exsiccateur avec de l'acide sulfurique et du sodium. Il était improbable que l'eau serait de l'eau de constitution proprement dite, quoique toujours possible. En envisageant le corps de Ritter pour un moment comme combinaison moléculaire de $2\,Ag_3O_4$ et $AgAzO_3$ (ou d'un autre oxyde argentique,

comme l'ont admis les autres expérimentateurs, et d'azotate d'argent), ce qui est dit, pourrait devenir encore plus clair; mais on doit l'avouer, la structure du composé noir est encore un problème à résoudre.

Dosage de l'azote d'après la méthode de Dumas (de la préparation N°. 24 avec une concentration de 200 gr.). D'après la méthode de Dumas, modifiée pour le but proposé [1]), une quantité de 1.598 gr. de matière donna 18 c.c. d'azote (la température étant 6.9°, et le baromètre 758.6 m.m.), ou 1.36 p. 100 (la théorie exigeant 1.48 p. 100 d'après la formule $2\,Ag_3O_4 . AgAzO_3$). Comme contrôle on dosa l'azote dans de l'azotate d'argent (tant séché que fondu), en suivant d'ailleurs les mêmes modifications dans l'analyse. Comme moyenne de trois dosages on trouva 7.75 p. 100 (la formule $AgAzO_3$ exige 8.26 p. 100), par conséquent de même un peu au-dessous de ce qu'exige la théorie, soit 0.51 p. 100. En calculant l'azote trouvé pour le corps argentique noir sur l'azote de l'azotate d'argent, comme terme de comparaison, on trouve pour celui-ci 7.6 (au lieu de 8.26), donc sensiblement le même ($1.48 : 8.26 = 1.36 : x$; $x = 7.6$ environ). Le dosage de l'azote avec de la gaze de cuivre (toutes choses étant d'ailleurs égales), au lieu de cuivre réduit en grains, donna, comme moyenne de quatre dosages, environ 0.25 p. 100 au-dessous de la quantité théorique de l'azotate d'argent. La méthode de Dumas conduisant généralement à un petit surplus, il doit se présenter une source d'erreur inconnue.

Le dosage de l'azote du corps argentique noir sous forme d'azotate d'argent est donc préférable à plusieurs égards.

Sur la décomposition *spontanée* du composé argentique noir cristallin. Ce qui suit se rattache à ce qui a été donné auparavant concernant ce sujet (voir le premier mémoire). Dans la table suivante on donne sous *c*, *d*, *f*, *g*, *i* et *j* successivement:

---

[1]) Voir ce Recueil T. XV, p. 8.

le numéro de la préparation;
la concentration;
le nombre de jours que la substance a séjourné;
la quantité de matière;
la perte en poids pendant un temps donné;
et enfin cette perte calculée sur 1 gr. de matière noire en 7 jours.

c	d	f	g	i	j
N°. 14	1000 gr.	64 jours	2.37 gr.	0.0277 gr.	0.0013 gr.
N°. 19	500 „	56 „	3.747 „	0.0076 „	0.00025 „
N°. 20	400 „	60 „	3.147 „	0.0044 „	0.00016 „
N°. 12	300 „	60 „	1.96 „	0.0028 „	0.00017 „

Comme on va le voir de nouveau, la décomposition spontanée se poursuit, quoique lentement, ce qui est ici surtout le cas avec les trois dernières préparations. En prenant p. e. celle de 0.00016 gr. par semaine, pour 1 gr. de la matière (1 gr. pouvant donner d'après la formule $3\,Ag_2O.5O.AgAzO_3$ 0.08461 gr. d'oxygène excédant), une décomposition totale (quant à l'élimination complète de l'oxygène excédant) aurait lieu dans environ 529 semaines, soit 10 années; en supposant toujours, que la vitesse de décomposition (celle de 0.0016 gr. par gr. et semaine) soit constante, ce qui ne sera pas le cas (les conditions changeant continuellement).

Pour ce qui concerne les tables suivantes, qui se rapportent à des préparations nouvelles (avec une autre concentration), il est à observer que (comme auparavant) la quantité d'une préparation nouvelle peut d'abord relativement beaucoup diminuer en poids, par suite de la perte d'un peu d'eau adhérente (après le lavage à l'eau), la plus grande partie étant du reste déjà éliminée sous l'exsicca-

teur. Les cristaux forment une masse compacte, et avec des facettes polies, perdant l'eau adhérente (après le lavage) très facilement, donc en peu de temps, sous un exsiccateur (après traitement avec du papier buvard); aussi la quantité d'eau adhérente est petite.

La préparation se faisait sans neutralisation (a), les cristaux étant lavés et séchés aussi vite que possible (A); ce qui du reste est le cas avec toutes les préparations, dont il sera question plus tard.

Les tables suivantes font corps avec celles du premier mémoire [1]). C'est ainsi, qu'on peut avoir un coup d'oeil quant à la décomposition spontanée pour des préparations de la concentration de 1000 gr. jusqu'à 100 gr. par litre.

L'indication des données est la même que dans les séries du premier mémoire, et dans celles citées plus haut; seulement quant aux dernières données, avec addition de *e*, *f* et *h*. Sous *e* est mentionnée la date de la préparation, sous *f* la date de la pesée, et sous *h* la diminution en poids (la substance se trouvant encore sur le verre de montre); tandis que la diminution de poids, donnée sous i, se rapporte à la substance, transportée dans le tube à matière, avec bouchon de verre.

c	d	e	f	g	h	i	j
N°. 22	200 gr.	7 Sept.	7 Sept.	5.7136 gr.	—	—	—
			9 „	—	— 0.0183 gr.	—	—
			9 „	—	— 0.0002 „	—	—
			10 „	—	0	—	—
			1 Oct.	4.1226 „	—	— 0.0002 gr.	0
			11 „	—	—	0	0
			11 Nov.	2.4928 „	—	— 0.0007 „	— 0.0001 gr.

[1]) Voir ce Recueil T. XV, p. 33.

c	d	e	f	g	h	i	j
N°. 24	200 gr.	6 Nov.	6 Nov.	6.0029 gr.	—	—	—
			7 „	—	— 0.0001 gr.	—	—
			8 „	—	+ 0.0004 „	—	—
			8 „	—	— 0.0002 „	—	—
			9 „	—	0	—	—
			12 „	5.9849 „	—	0	—
			21 „	3.8613 „	—	— 0.0007 gr.	— 0.0001 gr.
			3 Déc.	3.1652 „	—	— 0.0007 „	— 0.0001 „
N°. 25	200 gr.	25 Nov.	25 Nov.	5.7882 gr.	—	—	—
			26 „		— 0.0024 gr.	—	—
			27 „		— 0.0001 „	—	—
			28 „		0	—	—
N°. 26	200 gr.	27 Nov.	27 Nov.	6.0282 gr.	—	—	—
			28 „		— 0.0238 gr.	—	—
			29 „		— 0.0002 „	—	—
			30 „		0	—	—
N°. 23	100 gr.	1 Oct.	2 Oct.	3.709 gr.	—	—	—
			3 „		— 0.0001 gr.	—	—
			4 „		0	—	—
			11 Nov.	2.0453 „	—	— 0.0003 gr.	0

Les deux dernières préparations étaient de date récente, comme on le voit dans la table; et la substance par conséquent n'avait pas encore été transportée dans le tube à matière.

Il peut se présenter le cas, qu'il y a, dès le début, encore à éliminer une quantité d'eau relativement notable (voir p. e. N°. 26 sous *h*).

La vitesse de décomposition spontanée, qui ressort sur-

tout des données sous *j* (la substance étant 1 gr., et le temps 7 jours), semble être tant soit peu la même pour des préparations avec des solutions de concentration différente, soit de 1000 gr. d'azotate d'argent jusqu'à et à 100 gr. par litre. Et on pourrait dire à peu près la même chose pour ce qui concerne les produits de préparations, faites avec des solutions neutralisées durant l'électrolyse, sans compter pourtant de petites différences qui semblent se déclarer dans plusieurs de ces cas (voir aussi à ce sujet le premier mémoire).

On croyait un moment pouvoir réussir à préparer le corps noir cristallisé dans un état stable, ne se décomposant pas à la température ordinaire (n'étant pas assujetti à une décomposition spontanée); mais on n'a pas réussi pourtant, quoiqu'on ait presque atteint le but. En tout cas, la décomposition spontanée est bien limitée, quoiqu'elle ne soit pas tout à fait annulée. On renvoie du reste, une fois de plus, aux données qui se trouvent dans le premier mémoire.

Toutefois est-il encore possible, que cette décomposition spontanée, se déclarant à un degré très faible relativement (quelques observateurs voyaient les cristanx tomber en poussière en peu de temps; et les produits de nos préparations maintiennent la forme cristalline pendant des mois, ou plutôt depuis qu'ils ont été préparés), se présente par suite d'impuretés en quantité minime (un peu d'eau, d'acide azotique, et d'azotate d'argent; tous à l'état libre). La vitesse de décomposition spontanée, pour des produits de préparations avec des solutions de concentration diverse, semble offrir certaines petites différences (voir en haut), ce qui s'accorde avec la dite supposition. Mais à la fin, on doit se tenir aux faits établis et, pour le moment du moins, on doit admettre, que le corps de Ritter se décompose, quoique généralement très lentement, à la température ordinaire.

La diminution permanente en poids de la matière ne peut pas avoir pour cause la perte d'un peu d'eau; car on n'a qu'à consulter les expériences faites à une température relativement élevée, pour lever tout doute à cet égard (voir ces expériences).

Analyse détaillée du corps noir cristallisé de la préparation N°. 22, faite avec une concentration de 200 gr.. Quant à l'oxygène excédant, le dosage en fut fait de façon à pouvoir se faire une idée de l'état de combinaison des 5 O de la molécule, dont il était déjà question plusieurs fois (voir le détail sur ce point plus tard). C'est pourquoi le tube en U avec la matière fut chauffé très lentement; on opérait du reste de la manière suivante

Mode d'échauffement. Chauffer lentement, cela veut dire ici, chauffer longtemps au-dessous de la température de décomposition, qu'on suppose être identique à la température d'explosion (voir plus tard), donc chauffer longtemps à la température, où la décomposition commence à se montrer. En opérant de cette manière on peut chasser une partie de l'oxygène (5 O), aussi lentement qu'on veut. Il semble bien, qu'on doive admettre une modification de la molécule, qui a lieu en chauffant le corps noir longtemps, bien loin au-dessous de la température explosive. Il se peut pourtant encore toujours, que dans ces circonstances des traces d'acide azotique, d'eau etc. aient été éliminées; du reste dans une quantité tellement minime, qu'elle n'est pas à doser; en d'autres termes, la composition reste, pour ainsi dire, constante.

Déjà au début de l'étude sur le corps de Ritter, on était d'avis, qu'on pourrait peut-être retarder la vitesse de décomposition, un chauffage prolongé au-dessous de la température de décomposition (et dans d'autres cas, de celle de combinaison), et surtout au voisinage de la dite température, pouvant la modifier dans le sens de l'abaisser et la modifier de même d'autre façon (p. e. quant à la vitesse de décomposition). Peut-être pourrait-on de cette façon modifier tant soit peu même le point de fusion et d'ébullition de substances, ce qui est au fond la même chose qu'une décomposition chimique. Car, à mesure qu'on approche la température de décomposition (dans notre cas plutôt celle de décomposition explosive), le nombre relatif de molécules avec une

quantité de force vive correspondant à celle qu'elles possèdent à cette température (on n'a donc pas en vue la vitesse moyenne) deviendra plus grand. Et on pourrait supposer, qu'un temps relativement long permette la désunion de groupements de molécules, ne se réalisant pas en chauffant relativement vite; de cette façon une réaction physique, physico-chimique ou chimique pourrait être modifiée plus ou moins.

Dans le cas qui nous occupe, on chauffait déjà la matière (placée dans un tube en U) assez longtemps à une température de 50°—55°, et cela, quoiqu'on sût que dans ces circonstances il n'y aurait pas de décomposition notable. On acceptait en d'autres mots que, même sans décomposition, un chauffage prolongé préparerait peut être la matière, pour ainsi dire, pour la phase suivante de décomposition. Et il semble en effet, que l'expérience donne plus ou moins de l'appui à cette assertion.

Appareil. Comme dans toutes les analyses données dans ce mémoire, on se servait du même appareil, décrit au début.

Dosage de l'oxygène excédant. Celui-ci fut fait comme auparavant, à savoir d'une façon indirecte, offrant ainsi le plus de garantie d'être correct.

Dosage de l'azote. On suivait au fond le même chemin, en traitant la masse, après élimination de l'oxygène excédant, dans le tube en U (plusieurs fois) avec de l'eau qui dissout l'azotate d'argent. On évapore la solution au bain-marie (puis dans l'étuve) et on pèse; on trouve de cette manière l'azote. Dans les analyses, se trouvant dans le premier mémoire, les cristaux cédaient quelques particules suspendues, ce qui exigeait une filtration; mais à présent ceci n'était pas le cas, de sorte que la solution décantée pouvait être évaporée directement (sans filtration) et le résidu pesé. Un contrôle n'était du reste pas superflu; l'azotate d'argent dosé fut traité avec de l'alcool abs. (ordinaire), et la solution décantée du résidu; ce qui est à répéter plusieurs fois. Des traces d'oxyde d'argent Ag_2O restent indissoutes (ayant été dissoutes au début dans l'eau). Avant d'évaporer

la solution alcoolique de l'azotate d'argent et de la décanter, il faut introduire un peu d'eau dans le réservoir, afin d'éviter des efflorescences du sel, ce qui pourrait nuire à la précision du résultat. La solution fut placée à l'abri de la lumière (sous un exsiccateur). On rencontre pourtant une source d'erreur, de l'oxyde argentique Ag_2O étant réduit, en quantité du reste très restreinte, sous l'influence de l'alcool. On y reviendra plus tard. Dans le cas qui nous occupe cela ne change pas le résultat numérique, vu qu'on n'a affaire qu'à des traces d'oxyde argentique. Mais, comme on le verra plus loin, il ne semble pas permis, par suite de cette cause d'erreur, de traiter le résidu (après élimination de l'oxygène excédant) directement avec de l'alcool abs. (au lieu d'eau, comme on l'a fait). Voir „dosage de l'argent".

Dosage de l'argent. La quantité d'azotate d'argent trouvée donne une partie de l'argent, l'autre partie étant donnée par la pesée de l'oxyde argentique Ag_2O, resté dans le tube en U (après avoir été débarrassé de l'eau et séché avec soin dans un courant d'air sec, étant placé dans le bain de limaille de cuivre, à des températures de plus en plus élevées; et cela, jusqu'à ce que le poids reste constant).

Il ne semble pas superflu d'ajouter, que ces tubes en U (symétriques [1]) sont tout en verre (comme les autres tubes en U, mis en usage pour l'appareil, qui du reste ne sont pas pesés). Ces tubes sont d'une grande utilité, et rendent l'emploi de bouchons de liège (ou de verre) superflus. Quoique de dimensions relativement grandes dans le cas qui nous occupe, p. e. pour ce qui concerne le tube en U pour la

---

[1]) Ces tubes en U (symétriques), tout en verre, et de dimensions très diverses (quelquefois assez longues), se laissent remplir avec des corps liquides et solides d'une façon facile (et se combiner, dans les cas ordinaires, avec des tubes en caoutchouc). On les fait faire depuis longtemps déjà (environ trente ans) pour l'usage du laboratoire. Si on ne se trompe pas, ces tubes se trouvent dans le commerce depuis quelque temps.

matière en question, ils sont, accrochés à un fil de platine, très faciles à manier, quand on veut en déterminer le poids.

Comme on faisait déjà remarquer, le tube en U pour la matière se ferme par deux petits bouchons en verre. Avant d'enlever ce tube du bain à limaille de cuivre, les deux bouts sont protégés, d'une façon pratique, contre la poussière (de la limaille). Eloigné du bain, le tube est essuyé, d'abord avec un morceau de coton, puis avec un morceau de soie, et placé ensuite sous un exsiccateur. On prend soin, que le tube ne soit jamais en contact direct avec la main, en se servant de doigts de gants de soie.

Le produit N°. 22, dont on donnera l'analyse, avait été préparé récemment. Cela veut toujours dire, qu'on a attendu jusqu'à ce que la masse ne changeât plus en poids (sous l'exsiccateur, placé sur un verre de montre; voir auparavant). Pourtant l'oxygène devenu libre, si l'on avait laissé la matière plus longtemps sous l'exsiccateur, serait de peu d'influence sur les résultats d'analyse. Le produit préparé avec une concentration de 200 gr. semble aussi offrir quelques avantages, tant quant à la quantité que quant à la qualité décrites du produit (toujours, en opérant dans les circonstances auparavant); pour le moment ceci n'est d'ailleurs pas encore démontré expérimentalement).

Dans la table suivante on donne sous

a. le nombre de jours que dure l'expérience;
b. la température à laquelle la matière fut chauffée;
c. la perte en poids; cette perte étant calculée
d. sur 100 p. de la matière;
e. quelques remarques.

La quantité de matière avec laquelle l'analyse fut faite se trouve à la tête de la table.

L'augmentation en poids des deux tubes avec du chlorure de calcium n'est pas donnée dans la table, aussi parce que l'expérience coûtait beaucoup de temps.

Analyse de la préparation N°. 22 (concentration 200 gr.), en partant de 1.5716 gr. de matière. Il fut chauffé environ pendant 1 heure à chaque température (plutôt limites de température). A la fin de chaque échauffement on laissait passer un courant d'air (pur) très lent.

a	b	c	d	e
Premier jour	50°—55°	0	0	Courant très lent d'air (pur) permanent.
Deuxième „	60°—65°	0	0	„
Troisième „	70°—75°	0.003 gr.	0.191 gr.	L'appareil est fermé aux deux bouts (tubes à acide sulfurique).
Séjourné (jusqu'au jour suivant).	—	0.0012 „	0.076 „	„
Quatrième jour.	80°—85°	0.03 „	1.909 „	Encore fermé. Bulles de gaz au delà de 70°.
Séjourné (jusqu'au jour suivant).	—	0.0012 „	0.076 „	„
Cinquième jour	90°—95°	0.0186 „	1.184 „	Ouvert à un des bouts (à l'autre côté un gazomètre). Bulles de gaz au delà de 70°.
Séjourné deux jours	—	0.0002 „	0.013 „	„
Sixième jour	100°—105°	0.0765 „	4 .868 „	Ouvert de même à un des bouts. A environ 53° déjà des bulles de gaz; moins au delà de 90° et pas plus au delà de 100°.
Séjourné (jusqu'au jour suivant).	—	0	0	„
Septième jour	110°—115°	0.002 „	0.128 „	Ouvert à un des bouts. Peu de gaz.
Huitième „	120°—125°	0.001 „	0.064 „	Ouvert à un des bouts
Neuvième „	130°—135°	0	0	„
	Total	0.1337 gr.	ou 8.509 p. c.	d'oxygène excédant

(et d'eau etc.) soit 8.51 p. c.

La somme de 0.1337 gr., la perte en poids, doit donc

être égale au poids primitif du tube en U contenant la matière, diminué avec le poids du tube en U après le dernier jour, ce qui s'accordait.

Il est peut-être superflu d'ajouter, qu'on devait commencer chaque jour de nouveau à chauffer de la température ambiante jusqu'à et à la température exigée. Il est à observer que le sixième jour déjà à 53° de l'oxygène devenait libre.

Afin d'avoir un aperçu plus net de la quantité d'oxygène excédant relative, éliminée à des températures diverses, on donne la table suivante, en divisant la perte en même temps en deux parties. Plus tard ce sujet sera traité in extenso; pour le moment il suffit d'avoir déjà attiré l'attention dessus.

		Perte en poids (du tube en U).	
Premier jour	50°—55°	0	
Deuxieme „	60°—65°	0	
Troisième „	70°—75°	0.003 gr.	
Séjourné (jusqu'au jour suivant)		0.0012 „	0.0542 gr.
Quatrième jour	80°—85°	0.03 „	
Séjourné (jusqu'au jour suivant)		0.0002 „	
Cinquième jour	90°—95°	0.0186 „	
Séjourné (deux jours)		0.0002 „	
Sixième jour	100°—105°	0.0765 „	
Séjourné (jusqu'au jour suivant)		0	0.0795 gr.
Septième jour	110°—114°	0.002 „	
Huitième „	120° - 125°	0.001 „	
Neuvième „	130°—135°	0	
		Ensemble 0.1337 gr.	

En divisant 0.0795 par 0.0542, on trouve $\frac{795}{542} = 1.466$, étant environ 1.47, ne différant pas beaucoup relativement

de 1.5. Ou en d'autres termes, la relation pourrait être celle de 1 : 1.5 ou de 2 : 3 (voir p. 264).

Azote. Le résidu fut extrait avec de l'eau (six fois); on trouva 0.2852 gr. d'azotate d'argent (voir correction plus tard). Mais il contient un peu d'oxyde argentique; la masse fut donc traitée avec de l'alcool abs. (ordinaire), et la solution décantée et ensuite évaporée avec de l'eau (sous un exsiccateur, à l'abri de la lumière). Restait 0.28 gr. d'azotate d'argent, ou 17.816 p. 100 (soit 17.82 p. 100), répondant à 1.47 p. 100 d'azote.

Argent. Cette quantité d'azotate d'argent contient 0.17777 gr. d'argent, soit 0.1778 gr., ou 11.3 p. 100 d'argent ($0 = 15.96$; $Az = 14.01$; $Ag = 107.66$; comme en haut).

Le résidu, après extraction de l'azotate d'argent, fut séché avec beaucoup de soin (dans le tube en U), en chauffant d'abord à environ 50° dans un courant d'air pur, puis à une température de plus en plus élevée, jusqu'à poids constant. Il fut trouvé ainsi 1.1546 gr. d'oxyde argentique ou 73.467 p. 100, soit 73.47 p. 100 de cet oxyde, répondant à 1.0749 gr. d'argent ou 68.397 (soit 68.4) p. 100 d'argent. La quantité totale en argent est par conséquent sur 100 p. de la matière:

	11.3	p. d'azotate d'argent
	68.4	p. d'oxyde argentique restant;
somme	79.7	p. 100.

Résumé, et correction à faire. Il fut trouvé donc sur 100 p. de la matière:

oxygène excédant	8.51
azotate d'argent	17.82
oxyde argentique	73.47.

Ce qui fait:

	8.51	oxygène excédant
	1.47	azote
79.7	11.3	argent de l'azotate
	68.4	„ de l'oxyde argentique
somme	89.68	

de sorte, qu'il reste pour l'oxygène restant: 100 — 89.68 = 10.32 p. 100, et pour la composition sur 100 p. du corps (voir un peu plus loin, sur la correction encore à faire):

	79.7	argent
	1.47	azote
18.83	8.51	oxygène excédant
	10.32	„ restant
	100.—.	

La formule exige:

$$3\,Ag_2O\,.\,5\,O\,.\,AgAzO_3:$$

	79.91	argent
	1.49	azote
18.6	8.46	oxygène excédant
	10.14	„ restant
	100.—.	

En calculant l'oxygène restant, en se basant sur les quantités d'azotate d'argent et d'oxyde argentique trouvées, on obtient 0.0791 gr. pour l'oxygène de l'azotate, et 0.0797 gr. pour celui de l'oxyde, ou ensemble sur 100 p. de la matière 10.11 p. 100. D'après la formule ces deux quantités d'oxygène sont égales (voir la formule ci-dessus).

Mais il y a encore une correction à faire par suite de l'oxyde argentique, dissous en quantité restreinte en traitant la masse (dans le tube en U) avec de l'eau. Soit cette

quantité (on trouva directement 0.0045 gr.) 0.0052 gr. = 0.2852 — 0.28 gr. (voir en haut). Ceci donne pour l'oxyde argentique 73.79 p. 100 (au lieu de 73.47), et pour l'argent de cet oxyde 68.69 p. 100 (au lieu de 68.4). D'après cela, on a sur 100 p. du corps:

68.69	79.99	argent
11.3		
	1.47	azote
	8.51	oxygène excédant
	10.03	„ restant
	100.—.	

Et en calculant l'oxygène restant de l'azotate d'argent et de l'oxyde argentique, on trouve à présent 10.12 p. 100 (au lieu de 10.03).

Il suit surtout de la quantité d'oxygène excédant trouvé, que la quantité d'eau, présente dans le corps, doit être bien minime (en se basant sur la formule). En divisant la quantité trouvée de l'azotate d'argent dans celle de l'oxyde argentique, on a:

$$\frac{73.79}{17.82} = 4.14$$

et d'après la théorie le quotient est:

$$\frac{693.84}{164.55} = 4.08,$$

ce qui offre une différence de 4.14 — 4.08 = 0.06.

En acceptant, que la quantité d'azotate d'argent est un peu trop basse, celle de l'oxyde argentique peut être trop élevée (voir plus tard, aussi pour le chemin de calcul suivi); en tout cas la différence est relativement petite. Ceci ressort du reste du calcul suivant.

oxygène excédant	8.51	
azotate d'argent	17.82	91.29
oxyde argentique	73.47	
	99.8 ,	

la correction pour l'oxyde argentique n'étant pas faite. Cette correction étant réalisée, on a:

oxygène excédant	8.51	
azotate d'argent	17.82	91.61
oxyde argentique	73.79	
	100.12,	

présentant, pour s'exprimer ainsi, des résultats purement empiriques.

L'oxygène excédant (+ traces d'eau etc.), étant déterminé indirectement, la somme de l'azotate d'argent et de l'oxyde argentique est par conséquent: 91.49 p. 100, car:

8.51	oxygène excédant
91.49	azotate d'argent + oxyde argentique
100.—.	

La séparation de ces deux corps entraîne une petite erreur par la dissolution d'un peu d'oxyde argentique (ce qui exige une complication dans les dosages); aussi l'oxyde argentique reste comme une masse spongieuse (après élimination de l'azotate d'argent, et de l'oxygène excédant), qui retient bien un peu d'azotate d'argent. La quantité d'azotate d'argent trouvée sera par conséquent un peu trop petite, et celle de l'oxyde argentique trop grande; il s'en suit, que l'azote sera un peu trop bas, et l'argent un peu trop haut. Mais il résulte de tout ce qui précède, que la méthode d'analyse suivie semble laisser peu à désirer.

Sur les diverses manières dont peut se décom-

poser le corps, quand la vitesse de décomposition varie. Exemple d'une décomposition très lente (voir p. 269).

Comme on vient de le voir dans ce mémoire et de même dans le premier, la décomposition peut se faire:

1°. très vite, avec explosion;

2°. et au contraire aussi lentement qu'on le veut, pour s'exprimer ainsi.

Dans la table suivante il est donné un exemple d'une décomposition excessivement lente, la matière ayant été chauffée pas moins de 18 fois, dont 14 fois avec une perte en poids relativement notable.

On donne sous *a*, *b* et *c* des données analogues à celles d'auparavant (voir p. 255).

On chauffa environ 1 heure à chaque température; mais au moins le même temps était nécessaire pour l'atteindre.

A côté du mot „séjourné" (s) se trouve la perte en poids entre les deux jours consécutifs d'échauffement.

On a souligné les valeurs relativement très grandes, comme dans l'analyse précédente de la même préparation (p. 256, 257).

Analyse partielle de la même préparation N°. 22 (concentration 200 gr.); en partant de 1.6085 gr.

a	b	c	
1.	60°—65°	0.0065 gr.	
s.	—	0.0004 „	
2.	70°—75°	0.0161 „	0.062 gr.
3.	70°—75°	0.0098 „	
4.	70°—75°	0.0292 „	
s.	—	0.0002 „	
5.	70°—75°	0.0073 „	
s.	—	0.0004 „	
6.	70°—75°	0.0028 „	0.0145 „
s.	—	0.0003 „	
7.	70°—75°	0.0017 „	
8.	70°—75°	0.0015 „	
s.	—	0.0003 „	
9.	80°—85°	0.0031 „	
10.	90°—95°	0.0222 „	
11.	90°—95°	0.0051 „	
s.	—	0.0003 „	
12.	100°—105°	0.025 „	
s.	—	0.0003 „	
13.	110°—115°	0.0012 „	
s.	—	0.0003 „	0.0599 „
14.	120°—125°	0.0003 „	
s.	—	0.0002 „	
15.	130°—135°	0.0006 „	
s.	—	0.0002 „	
16.	130°—135°	0.0006 „	
17.	130°—135°	0.0002 „	
s.	—	0.0002 „	
18.	130°—140°	0	
		somme 0.1364 gr. ou 8.48 p. 100.	

On chauffa le premier jour en laissant passer un courant très lent d'air (pur). Le deuxième jour les deux bouts des deux tubes en U (avec de l'acide sulfurique) furent fermés. Plus tard seulement un de ces tubes restait fermé (celui à côté du gazomètre; voir auparavant la description de l'appareil). Après le chauffage, on laissait passer chaque fois un très lent courant d'air (pur).

La quantité totale de 0.1364 gr. (oxygène excédant + traces d'eau etc.) répond à 8.48 p. 100 d'oxygène excédant; donc un résultat presque identique à celui qui a été obtenu dans l'analyse précédente de la même préparation (sous des conditions un peu variées). Dans la seconde analyse on a chauffé très longtemps à la température de 70°—75°. La différence la plus saillante est bien, que dans la seconde analyse l'oxygène semble être éliminé d'une façon plus facile dans la première phase de la décomposition. Il résulte pourtant d'une manière assez évidente des résultats numériques, que tout l'oxygène ne se trouve pas dans les mêmes conditions dans la molécule; quoique les circonstances puissent influencer notablement sur la quantité d'oxygène devenant libre à la même température (voir auparavant sur la décomposition sous la forme explosive; et de même plus tard).

En comparant la valeur de 0.062 gr. avec celle de 0.0145 gr. (étant probablement devenue libre par suite d'une décomposition d'une autre phase) + 0.0599 gr. = 0.0744 gr., on trouve pour quotient: $\frac{744}{599} = 1.24$. Pour que ce quotient devienne 1.5, on devrait avoir la valeur de 0.05436 (au lieu de 0.062). Le groupement des chiffres est d'ailleurs plus ou moins arbitraire, ainsi que dans le premier exemple (p. 257), et on ne veut point du tout y insister. Il est du reste plus que probable (supposé toutefois que l'oxygène excédant soit présent sous des formes différentes dans la molécule), que la seconde forme (en acceptant l'existence de deux) se dissocie déjà dans les conditions, où la première forme se décompose d'une façon totale, comme on l'a déjà remarqué). C'est ce qui semble ressortir surtout du second exemple, en ce que la quantité de 0.0145 gr. exigeait 4 jours (chaque fois environ 1 heure à 70°—75°) pour être éliminée. On pourrait faire remarquer, que dans le premier exemple (p. 256, 257) la quantité de 0.0186 gr est plutôt à ajouter à la quantité suivante, ce qui du reste se peut bien, mais la différence entre 0.0186 gr. et la

quantité relativement grande suivante, celle de 0.0765 gr. (à une température en tout cas un peu supérieure), justifie peut-être cette partition qui est du reste, comme on l'a déjà dit, plus ou moins arbitraire.

Jusqu'ici il n'existe pas de motif, à ce qu'il semble, pour accepter trois étapes d'élimination de l'oxygène excédant.

S'il se vérifie, dans des expériences ultérieures, qu'un échauffement préalable à une température relativement basse (soit celle de 50°—55°) provoque après une décomposition plus lente (en élevant du reste successivement la température), l'explication pourrait se trouver en ce que dans ces conditions des traces d'eau (etc., peut-être des traces d'acide azotique) soient éloignées; ce qui du reste ne serait qu'une simple supposition. En tout cas il semble recommandable de suivre provisoirement ce chemin. On comprend du reste, que cette catégorie d'expériences doit jeter quelque lumière sur la structure du corps noir cristallin, celle-ci étant liée très intimement avec les températures, auxquelles l'oxygène excédant est éliminé successivement (c. à. d. à pression constante).

Analyse partielle de la préparation N°. 23, avec une concentration de 100 gr. d'azotate d'argent; en partant de 1.6302 gr.

Le but de cette analyse partielle était de connaître davantage l'influence de la concentration sur la composition du produit (à savoir quant aux substances accessoires, la matière noire cristalline se présentant toujours sous forme d'octaèdres et étant par conséquent bien la même combinaison). En même temps l'analyse pourrait servir plus ou moins pour déterminer la teneur en eau du corps en question.

L'analyse fut faite avec le même appareil.

On trouve sous *a*, *b*, *c* et *d* (voir p. 237 et suivantes) successivement, l'augmentation en poids du tube à gauche avec du chlorure de calcium, puis de celui à droite (le plus éloigné du gazomètre), la diminution en poids du

tube en U avec la matière, et la température jusqu'à et à laquelle le bain (de limaille de cuivre) fut chauffé.

a	b	c	d
0	0.0182 gr.	0.1521 gr.	La décomposition fut explosive à 46° environ. Un peu de matière fut enlevée.
0.0005 gr.	0	0.0028 „	Chauffé a 130°—135°.

Cette décomposition explosive à une température tellement basse était tout à fait imprévue. Le tube (avec du chlorure de calcium) à droite contenait après l'expérience un peu de la matière noire, par suite de la décomposition subite. Un courant d'air pur très lent passait pendant l'expérience par l'appareil.

En supposant que le corps noir cristallin ne contienne pas d'eau, on peut accepter que l'augmentation en poids du tube à chlorure de calcium à droite (b) est due seulement à la matière transportée du tube en U, par suite de la décomposition spontanée. En supposant cela, la diminution 0.1521 gr. devient trop grande, et est à diminuer de 0.0182 gr., de sorte que la diminution réelle à 48° du tube en U avec la matière devient:

0.1521 gr.
0.0182 „
0.1339 „ à 48°,

ce qui fait avec la diminution à 130°—135°:

0.1339 gr.,
0.0028 „
0.1367 „ ou 8.385 p. 100,

soit 8.39 p. 100, la formule exigeant 8.46 p. 100. On a trouvé alors par conséquent un peu moins que ne l'exige la théorie; et, en quelque sorte, ce résultat s'accorde avec la conception de l'absence d'eau dans le corps noir cristallin.

La concentration et la composition. Vu le nombre d'analyses faites avec des préparations différentes, en partant de solutions d'azotate d'argent très différentes (de 500 gr. jusqu'à et inclus 100 gr. d'azotate d'argent par litre de la solution), la conclusion est bien justifiée, que la concentration n'a pas ou n'a que peu d'influence sur la composition du produit; ceci veut dire, sur la présence de substances accessoires, car il n'est question que d'un même corps qui se forme, à savoir de la combinaison argentique noire se cristallisant en octaèdres.

L'alcool comme dissolvant pour l'azotate d'argent du mélange de ce sel avec l'oxyde argentique. Expérience avec la préparation N°. 22 (conc. 200 gr.), et 1.6085 gr. de matière (voir p. 262).

Le résidu d'azotate d'argent et d'oxyde argentique, l'oxygène excédant étant éliminé, fut traité dans les analyses précédentes avec de l'eau et, cette solution étant évaporée, le résidu fut traité avec de l'alcool (dans la dernière analyse). Cette dernière solution donne de l'azotate d'argent pur, et la petite quantité d'oxyde argentique restée indissoute peut être déterminée (ayant été dissoute d'abord dans l'eau). On désirait savoir, s'il est permis de traiter directement le dit mélange avec de l'alcool (au lieu d'eau, et puis de l'alcool).

Pour cette expérience on se servit du résidu de la préparation N°. 22 (conc. 200 gr.) de 1.6085 gr. de matière (voir p. 262), étant probablement un produit très pur (on trouva 8.48 p. 100 d'oxygène excédant). Le résidu fut transporté dans une capsule de verre, et traité dans cette capsule, à plusieurs reprises, avec de l'alcool abs. (ordinaire)

à la température ambiante (le tout étant placé sous un exsiccateur de verre (sans acide sulfurique). La solution décantée fut versée dans une autre capsule de verre, contenant un peu d'eau (pour des raisons exposées auparavant), et évaporée à la température ordinaire sous un exsiccateur.

En transportant la matière (mélange) (1.472 gr.) du tube en U, il y restait une petite quantité, et 1.4667 gr. du mélange furent versés dans la capsule. Cette quantité de 1.4667 gr. du mélange fut traitée avec de l'alcool, et l'azotate d'argent fut dosé d'après la méthode donnée (et cela à l'abri de la lumière solaire). L'opération exigeait plus d'un mois. On commençait à peser après la quatrième extraction. La quantité d'azotate d'argent est donnée pour 1.4667 gr. du mélange.

Numéro de l'extraction.	Quantité d'azotate d'argent extrait.	Total.
1	—	—
2	—	—
3	—	—
4	—	—
5	0.288 gr.	0.288 gr.
6	0.0009 „	0.2889 „
7	0.0005 „	0.2894 „
8	0.001 „	0.2904 „
9	0.0013 „	0.2917 „

Calculé sur 1.4667 gr. du mélange, la formule

$$3\,Ag_2O\,.\,5\,O\,.\,AgAzO_3\ (=3\,Ag_2O + AgAzO_3 + 5\,O)$$

exige 0.288 gr. d'azotate d'argent (on l'a calculé sur 1.4667 gr., au lieu de 1.472 gr., voir en haut, en vue des résultats analytiques comme tels). On voit que la quantité d'azotate d'argent augmente continuellement. L'explication se trouve peut-être dans ce qu'une partie de l'oxygène argentique, quoiqu'une partie très restreinte, soit réduite avec oxy-

dation d'alcool et formation (du moins en partie) d'acide acétique qui donnera un peu d'acétate d'argent, se mêlant avec l'azotate d'argent, dont il augmente le poids. Ceci n'est pourtant qu'une supposition qui serait à étudier.

Auparavant on s'est servi d'alcool pour débarrasser l'azotate d'argent d'un peu d'oxyde argentique, ce qui est bien autre chose, d'abord parce que cette séparation se fait relativement vite, et puis parce qu'il est question ici d'une quantité d'oxyde argentique très petite.

Aussi l'erreur, même dans le premier cas, est relativement petite. Car, calculé sur 1.472 gr. du mélange, on aurait trouvé comme maximum (après la neuvième extraction) 0.2927 gr. d'azotate d'argent de 1.6085 gr. de matière (voir en haut); cette quantité d'azotate d'argent contient 0.02418 gr. d'azote, ou 1.5 p. 100 (la théorie exige 1.49 p. 100). Et il suit de l'expérience avec assez d'évidence, que 1.5 p. 100 est un peu trop haut.

Sur le mode de décomposition du corps noir cristallin, au cas où celle-ci a un caractère explosif. Quand la décomposition est comme instantanée, l'oxygène devient libre tout à coup presque entièrement (celui désigné sous le nom d'oxygène excédant). Il n'est pourtant pas permis d'en conclure, que les 5 atomes d'oxygène qui forment l'oxygène excédant se trouvent dans environ la même position chimique dans la molécule. La formation de la substance noire cristalline est bien endothermique (et la décomposition par conséquent exothermique), et cela pour les 5 atomes d'oxygène, mais peut-être pas au même degré, comme il semble suivre plus ou moins de données antérieures (voir p. e. celles de p. 257 et 264), qui sont du reste provisoires. On pourrait se figurer, la réaction allant très vite, qu'il y ait une élévation prononcée de température, et que tout l'oxygène excédant y prenne part, quoique la réaction commençât avec une partie de cet oxygène de la molécule. La tempéra-

ture peut bien atteindre p. e. 300°, et davantage; elle ne peut pas être déterminée pour le moment.

Au cas de réaction brusque la masse cristalline tombe en poussière, avec exception des parties décomposées seulement partiellement. Généralement (en opérant p. e. avec environ 1—2 gr. de matière dans des tubes en U) trés peu de la matière est projetée (et 1 gr. donne pourtant d'après la formule, 59.16 c.c. d'oxygène à 0° et 760 m.m.).

Relation du corps noir cristallin et de l'argent, déposés aux électrodes. Les données numériques ci-dessous font suite à celles qui se trouvent dans le premier mémoire [1]), et se rapportent à des solutions d'une concentration de 200 gr. et de 100 gr. d'azotate d'argent dans un litre (on travaillait auparavant avec des solutions de 1000 gr.—300 gr. par litre du sel argentique; de sorte, qu'on a ici une série d'observations à cet égard). On donne (comme auparavant) sous:

a. le nombre de la préparation;
b. la concentration de la solution;
c. la quantité du corps noir cristallin;
d. celle de l'argent;
e. la relation entre argent et corps noir cristallin, calculée sur 100 p. d'argent.

L'expérience dura 180 minutes, mais on a pris les quantités déposées en 90 minutes (comme auparavant), donc en divisant par deux. On ne neutralisa pas.

a	*b*	*c*	*d*	*e*
N°. 22.	200 gr.	3.3258 gr.	3.98 gr.	83.5
„ 23.	100 „	2.025 „	2.43 „	83.3.

La théorie exige 87.6 sur 100 p. d'argent. Mais, comme

[1]) Voir le premier Mémoire dans ce Recueil, T. XV, p. 40.

on le faisait déjà observer dans le premier mémoire, un peu d'oxygène (bien secondairement) devient libre, ce qui entraîne déjà une différence entre la théorie et le résultat acquis.

Aperçu de toutes les analyses du corps noir cristallin [1]). *A* veut dire, que le produit a été lavé et séché aussi vite que possible, et *a* que la solution n'a pas été neutralisée. Un contact prolongé avec de l'eau est désigné par *B*, et la neutralisation de la solution par *b*.

On a donné le numéro de la préparation, et la concentration de la solution d'azotate d'argent qui a servi pour la préparation. Puis est donnée la teneur en argent, azote et oxygène excédant. En prenant la somme de ces éléments, la différence avec 100 fait connaître l'oxygène restant (formant avec l'oxygène excédant le total en oxygène).

Quoique les résultats soient généralement assez satisfaisants, il est à noter, que les conditions de dosage et de préparation offrent des différences relativement grandes. P. e. quant à l'oxygène excédant, le dosage se faisait par décomposition très lente et par voie de décomposition brusque, momentanée.

Trouvé sur 100 p. du corps noir cristallin:

---

[1]) Voir le premier Mémoire dans ce Recueil, T. XV, p. 22.

A. a.

Numéro.	Concentration.	Argent.	Azote.	Oxygène excédant.
13	500 gr.	79.48	1.49	8.82 ¹)
		79.61	—	—
21	500 „	79.71	—	8.73
12	300 „	79.84	1.44	8.58
22	200 „	79.99	1.47	8.51 (p. 256, 258)
22	200 „	—	—	8.48 (p. 263)
22	200 „	—	1.5 (p. 269)	—
24	200 „	—	1.36 (p. 247)	8.48 (p. 238)
24	200 „	—	—	8.57 (p. 239)
24	200 „	—	—	8.62 (p. 242)
24	200 „	—	—	8.47 (p. 245)
23	100 „	—	—	8.39 (p. 267)
		A. b ¹).		
8	300 „	79.62	—	—
10	300 „	79.54	—	—
11	300 „	79.40	—	—
		B. a ¹.		
21	500 gr.	79.9	—	—
		80.39	—	—

La formule

$$3\,Ag_2O\,.\,5\,O\,.\,Ag\,Az\,O_3\ (=2\,Ag_3\,O_4\,.\,Ag\,Az\,O_3)$$

exige ²) sur 100 p.:

argent	79.91
azote	1.49
oxygène excédant	8.46
oxygène restant	10.14
	100.—

¹) Voir le premier Mémoire dans ce Recueil, T. XV, p. 22.
²) l. c. p. 24.

Sur la préparation du composé noir cristallin. On a bien donné auparavant [1]) une description du chemin de préparation suivi, sans entrer pourtant dans une discussion à cet égard. L'idée dominante de la méthode employée était de se servir pour l'électrolyse d'une très grande quantité de solution du sel d'argent, et de laisser se déposer relativement peu du composé noir cristallin. Et cela pour des raisons faciles à concevoir, car en opérant dans de telles circonstances (du reste avec des solutions d'une concentration sensiblement forte, soit celle de 200—500 gr. par litre),

1°. la concentration variera relativement peu; et
2°. l'acide azotique, devenant libre par suite de l'électrolyse, pourra facilement se diffuser, et l'influence perturbatrice de cet acide pourra être rendu relativement bien limitée; la tension de décomposition sera donc réduite à un minimum (relativement).

On se servait en outre d'un réservoir de platine de dimensions très grandes, fonctionnant comme cathode, et au contraire d'une anode offrant peu de contact avec la solution; en opérant d'une manière différente le courant thermo-électrique n'était pas assez fort pour effectuer la formation de cristaux de dimensions assez grandes; l'anode augmentant à mesure que le composé se forme (celui-ci étant un assez bon conducteur pour l'électricité).

Histoire et littérature [2]) du corps noir cris-

---

[1]) Voir le premier Mémoire, p. 3.

[2]) Les mémoires les plus importants, quant à l'histoire du sujet en question, se trouvent dans:

Ritter (Gehlen's neues allgem. Journ. der Chemie, T. III, p. 561 (1804), contenant une lettre de R. à Richter).

Wallquist: (Förhandl. vid. de Scandiniske Naturforsch. IIIge Möte. Stockholm, Juli 1842); J. f. pr. Ch. T. 31, p. 179.

Fischer: (Kastner's Archiv. f. d. ges. Naturk. XVI p. 210 (1828);

tallin. On donnera en quelques mots un aperçu du développement des faits concernant le sujet en question, et cela surtout en vue de données historiques et scientifiques erronnées, se trouvant même dans des recueils chimiques de premier ordre. Le „Dict. de Chimie" de Wurtz fait pourtant une heureuse exception, comme on pouvait s'y attendre.

Ce fut RITTER qui le premier fit connaître ce corps en 1804. RITTER ne semble pas en avoir fait une analyse quantitative, mais seulement qualitative, et de peu de valeur scientifique, regardant du reste le composé comme étant un peroxyde d'argent. WALLQUIST, à ce qu'il semble, fut le premier qui en fit une analyse quantitative (en 1842), mais peu sérieuse; il croyait pouvoir en conclure, que le corps en question est un peroxyde d'argent de la formule Ag_2O_2, en se basant sur des données analytiques qui ne méritent pas beaucoup de confiance. FISCHER [1]) avait pourtant déjà démontré, du moins énoncé, en 1828 (ce qui était bien inconnu à WALLQUIST), que le corps de RITTER contient de l'azote. Mais ce travail, restant presque inconnu pour ainsi dire, fut suivi d'autres travaux de FISCHER sur le même sujet en 1844. Il est presque toujours très intéressant de suivre l'histoire d'un sujet chimique, même quand il semble n'avoir qu'un intérêt secondaire, surtout quand il a attiré l'attention de beaucoup de savants. GMELIN était d'accord avec FISCHER quant à l'azote, mais BERZÉLIUS n'accepta pas les arguments donnés par FISCHER en les trouvant trop faibles (pour ce qui concerne la teneur du corps argentique noir cristallisé en azote). FISCHER ne

---

Uebersicht der Arbeiten etc. der Schlesischen Gesellschaft im Jahr 1840); J. f. p. Ch. T. 32, p. 108 (1844); ibid. T. 33, p. 237 (1844).

MAHLA: Ann. d. Chem. u. Pharm. T. 82, p. 289 (1852).

BERTHELOT: Ann. d. Ch. et de Phys. Sér. 5, T. XXI, p. 172 (1880).

Voir encore v. FEHLING: N. Hand. d. Chem. Art. Silber, p. 709 (1893) où se trouve beaucoup de littérature sur le sujet; et le premier mémoire dans ce Recueil T. XV, p. 1.

[1]) Mentionné par lui-même dans J. f. pr. Ch. T. 32, p. 108 (1844).

tarda pas d'y répondre, et d'une façon décisive (l. c. T. 32). FISCHER fut aussi le premier, comme il semble, qui adopta la présence d'eau dans le composé, et les expérimentateurs suivants l'ont suivi dans cette direction. Il est assez curieux de voir FISCHER chauffer pour ce but le corps à 100° (l. c. T. 33, p. 245), et qu'il lui échappait, qu'à cette température de l'oxygène devient libre (de l'oxygène excédant), démontré plus tard par MAHLA. Ce dernier chimiste adoptait tant la présence d'azote que celle d'eau dans le composé noir. Mais il est à remarquer qu'il hésite; il dit (en d'autres mots), qu'il ne le considère pas comme exclu, que tout l'azotate d'argent et l'eau soient inclus mécaniquement par suite de la vitesse de formation des cristaux. MAHLA donne pourtant une formule avec azotate d'argent et eau (voir un peu plus loin).

Quant aux méthodes de dosage, dont on a fait usage, on ne pourrait les mentionner sans entrer dans des détails et les critiquer, ce qui n'est point du tout notre intention. Remarquons donc seulement, que MAHLA a déjà chauffé le corps noir, et l'a traité ensuite avec de l'eau, pour extraire du résidu l'azotate d'argent, dosé pourtant par lui sous forme de chlorure d'argent ($ClAg$). Et, pour ce qui concerne le mode de préparation du composé noir, FISCHER déjà se servit d'un fil de platine comme anode, et d'un réservoir de platine comme cathode.

On laisse suivre les formules [1]) données successivement au corps en question, dans la forme originale (*o*) et moderne (*m*):

o.	*m.*
WALQUIST AgO.	Ag_2O_2.
FISCHER: d'abord (l. c. T. 32)	d'abord:
$\dot{A}g\dddot{A}z + 2Ag_2O_5$:	$Ag_4O_5 . AzO_3Ag$

[1]) Voir aussi le premier Mémoire dans ce Recueil, T. XV, p. 2.

o.	*m.*
plus tard (l. c. T. 33)	plus tard:
$\dot{A}g\,\dot{\dot{\dot{A}}}z + 4\,AgO_2 + Aq_2$	$2\,Ag_2O_2 + AgAzO_3 + H_2O$
$(4\,AgO_2 + AgO\,AzO_5 + 2\,HO)$.	
MAHLA: $5\,\ddot{A}g + \dot{A}g\,\dot{\dot{\dot{A}}}z + \dot{H}$.	$5\,Ag_2O_2 . 2\,Ag\,Az\,O_3 + H_2O$
BERTHELOT:	
$(4\,AgO_3 . AzO_5)\,AgO + HO$.	$(4\,Ag_2O_3 . Az_2O_5)\,Ag_2O + H_2O$, ou, ce qui est le même: $[2\,Ag_2O_3 . AgAzO_3]^2\,H_2O$.
M. et H.	$2\,Ag_3O_4 . AzAgO_3$.

Dans les quelques pages suivantes on a récapitulé les résultats acquis des nouvelles séries d'expériences avec le composé argentique noir cristallisé.

Conclusion. 1. La question de la présence ou de l'absence d'eau a été entamée d'abord. On se servait pour ce but d'un appareil décrit dans ce mémoire [1]). La matière noire se trouvait dans un tube en U (chauffé dans un bain de limaille de cuivre), ce dernier était combiné aux deux extrémités avec deux tubes à chlorure de calcium, etc. La différence principale avec l'appareil, dont on se servit dans la première série d'expériences, consiste en ce que dans le second appareil les tubes soient combinés à l'émeri. De cette façon l'eau peut être déterminée avec beaucoup d'accuratesse. La quantité d'eau trouvée avec cet appareil ne fut du reste pas notable, et le corps argentique noir cristallisé est par conséquent à considérer comme étant exempt d'eau [2]).

Il se peut que la quantité de la matière noire, emportée

---

[1]) Voir ce Mémoire p. 236.

[2]) l. c. p. 237—247.

avec le courant de gaz dans le dosage de l'eau (le composé se décomposant avec explosion) dans le tube à absorption (pour l'eau), a contribué chez quelques expérimentateurs à des dosages d'eau moins corrects.

L'azote peut être dosé avec une plus grande exactitude sous forme d'azotate d'argent, isolé directement de la matière noire (après élimination de l'oxygène excédant), que par la méthode de Dumas [1]).

Il semble démontré, que l'emploi d'alcool au lieu d'eau comme dissolvant de l'azotate d'argent (après l'élimination de l'oxygène excédant), n'est pas à recommander, ceci donnant lieu à une erreur perceptible [2]).

2. Les données numériques d'analyses [3]) de préparations avec des solutions de concentrations diverses ont encore confirmé la formule déjà proposée, à savoir $2\,Ag_3O_4 . AgAzO_3$. Cette formule est du reste aussi plus ou moins en harmonie avec la relation du corps noir et de l'argent, tous deux déposés aux électrodes, ce qui a été contrôlé avec des concentrations de 200 gr. et 100 gr. par litre [4])

3. Une concentration de 200 gr. d'azotate d'argent dans un litre semble offrir quelques avantages (toutefois dans les conditions de préparation, dont on a fait usage, et qui sont décrites dans le premier mémoire), quant à la pureté du produit [5]), et la vitesse relativement petite de décomposition spontanée [6]). Le corps noir fut préparé avec des solutions d'une concentration de 1000 gr. jusqu'à 100 gr. d'azotate d'argent dans un litre. Les analyses pourtant n'ont été faites que de produits préparés avec 500 gr. à 100 gr. de ce sel par litre [7]). L'influence de la concentration sur la composition du produit semble du reste très limitée [8]).

---

[1]) l. c. p. 247.
[2]) l. c. p. 267.
[3]) l. c. p. 272.
[4]) l. c. p. 270.
[5]) l. c. p. 255.
[6]) l. c. p. 249.
[7]) l. c. p. 272.
[8]) l. c. p. 272.

Le mode de préparation suivi est traité un peu plus en détail [1]).

4. On a fait plus ou moins une étude des conditions, dans lesquelles la décomposition de la substance noire peut avoir lieu [2]). Celle-ci peut se faire d'une façon explosive (brusque), mais aussi avec une lenteur remarquable. Quand la décomposition est momentanée, l'oxygène excédant n'atteint pas toujours le maximum [3]).

5. Il se peut que des 5 atomes d'oxygène excédant (sur 1 moléc. du composé), donc de 5 O, 2 O soient éliminés relativement plus facilement [4]) (ou aussi 3 O), de sorte qu'il resterait 3 O (ou 2 O). La formule de structure serait alors peut-être à représenter par:

$$3\,Ag_2O_2 \,.\, 2\,O \,.\, Ag\,Az\,O_3 \text{ ou } 3\,Ag_2O_2 \,.\, Ag\,Az\,O_5.$$

L'acide libre de ce sel serait par conséquent

$$Az\,O_5\,H = Az\,O_4 \,.\, O\,H \left(\begin{array}{c} O \quad O \\ / \backslash / \backslash \\ O - N - O \end{array} \,.\, O\,H \right),$$

un acide d i o x y-azotique.

6. On a donné une très courte histoire du sujet en question (et aussi de la littérature), vu l'insuffisance de plusieurs extraits, même dans des traités chimiques de premier ordre [5]).

Dans le mémoire suivant on traitera d'expériences exécutées dans le but de trouver la formule de structure du corps argentique noir, en prenant en premier lieu comme base le mode de décomposition à des températures relativement basses.

---

[1]) l. c. p. 273.
[2]) l. c. p. 252.
[3]) l. c. p. 240.
[4]) l. c. p. 257, 264.
[5]) l. c. p. 273.

Il serait bien superflu d'insister sur l'intérêt de l'étude de ce corps. Si la formule est $2 Ag_3 O_4 . Ag Az O_3$, le composé pourrait faire connaître un nouvel oxyde d'argent. La combinaison étant plutôt $3 Ag_2 O_2 . Ag Az O_5$ (voir auparavant), on pourrait avoir sous la main un nouvel acide d'azote, soit un acide dioxy-azotique. Mais il y a encore davantage. Le composé en question peut contribuer à une étude plus sérieuse des oxydes d'argent, p. e. du peroxyde d'argent $Ag_2 O_2$, étude qui serait très désirable. Enfin, une combinaison de la formule générale $2 M_3 O_4 . M Az O_3$ ou $3 M_2 O_2 . M Az O_5$ (etc.), M étant monovalent, ne semble pas avoir jusqu'ici des analogies, et le corps de Ritter mérite encore d'être étudié à ce point de vue.

Aussi le composé argentique noir cristallisé a cela de curieux, qu'il ne s'est pas présenté souvent, que presque un siècle s'est écoulé, avant qu'on ait découvert sa composition (il a été trouvé par Ritter en 1804), et cela, malgré la facilité relative de l'examen.

Utrecht, 7 Mai 1896.

Sur la composition des gaz se dégageant de l'eau d'un puits près d'Enkhuizen (Hollande septentrionale),

PAR *M.* M. VAN BREUKELEVEEN.

Il y a quelque temps qu'on utilise en Hollande les gaz combustibles, se dégageant parfois en assez grande quantité des puits de Norton. Dans un travail [1]) intéressant M. le Dr. J. D. BOEKE à Alkmaar publie une analyse quantitative de l'eau et une analyse qualitative des gaz d'un pareil puits.

J'ai analysé l'eau et les gaz d'un autre puits.

L'analyse de l'eau s'accordait complètement avec l'analyse faite par M. B.

Les gaz se composaient de

Méthane	82.9	p. 100 en volume
Acide carbonique . .	10.8	„ „ „ „
Azote	6.3	„ „ „ „
	100.0	

Poids spécifique du mélange gazeux 0.6936.

L'oxygène, l'oxyde de carbone, l'hydrogène sulfuré, l'ammoniaque, les carbures éthyléniques et l'hydrogène libre y faisaient complètement défaut.

Le méthane fut dosé aussi bien par la méthode de HEMPEL [2]), méthode d'explosion, que par celle [3]) de H. DREHSCHMIDT.

---

[1]) Het natuur of brongas in den bodem van Nederland. De Natuur, 16e Année, p. 82.

[2]) Gasanalytische Methoden von Dr. W. HEMPEL. 2e édit. p. 101.

[3]) Lehrbuch der technischen Gasanalyse von C WINKLER. 2e édit. p. 163.

La dernière méthode se fonde sur la combustion d'un mélange de méthane et d'air dans un tube capillaire de platine, tandis que l'absence de l'hydrogène libre est prouvée par combustion au moyen de l'amiante palladié [1]).

M. le prof. HOOGEWERFF fixa mon attention sur le fait intéressant qu'en 1870 A. C OUDEMANS JR. [2]), en analysant les gaz qui se dégagaient d'un puits de Norton qu'on venait de construire près de Delft, éloigné de 90 kilomètres d'Enkhuizen, a trouvé une composition analogue, viz. 91.8 p. 100 en volume de méthane et 8.2 p. 100 en volume d'acide carbonique, et de même aussi l'absence de l'oxyde de carbone et des carbures de la série éthylénique.

Il est encore à observer qu'OUDEMANS a fait l'analyse d'un spécimen du mélange gazeux s'échappant du puits qu'on était en train de construire, l'emploi des gaz qui se dégageaient étant alors encore inconnu en Hollande. Au contraire l'échantillon des gaz, que j'ai analysés, a été pris à Enkhuizen d'un réservoir d'une petite installation, construite pour l'emploi de ces gaz pour l'éclairage à système incandescent et pour les buts domestiques connus.

Delft, 25 Juillet 1896.

Laboratoire de chimie de l'école polytechnique.

---

[1]) Lehrbuch der technischen Gasanalyse von C. WINKLER. 2e edit. p. 145.

[2]) Annalen der Physik und Chemie T. 142, p. 273.

Sur quelques Isoimides [1]),

PAR *M.* P. H. VAN DER MEULEN

Dans cette note je donne la préparation et les propriétés de quelques isoimides nouvelles, dont j'ai étudié l'action sur les alcools [2]). Elles ont été obtenues, comme celles que M.M. HOOGEWERFF et VAN DORP ont décrites [3]), par l'action du chlorure d'acétyle sur des acides amidoïques avec le groupement atomique

$$\begin{array}{l} = C - C\,O\,Az\,H\,R \\ \quad\;\; | \\ = C - C\,O\,O\,H \end{array}$$

α. **Hémipinbenzylisoimide** [4])

$$C_6H_2 \begin{cases} O\,C\,H_3 & (4) \\ O\,C\,H_3 & (3) \\ C = Az\,C_7\,H_7 & (2) \\ \quad > O & \\ C = O & (1) \end{cases}$$

---

[1]) Voir ma thèse pour obtenir le grade de docteur ès sciences à l'université de Bâle. La Haye. M. Nijhoff. 1896.

[2]) Ce mémoire paraîtra prochainement.

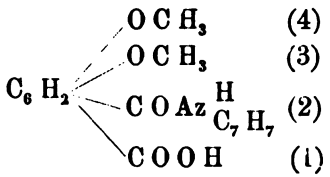
[3]) Voir ce Recueil XII p. 12; XIII p. 93; XIV p. 252.

[4]) Le même raisonnement qui a fait donner aux acides hémipinamiques isomères (Ce Recueil XIV p. 252 et suiv.) les formules

$$C_6H_2 \begin{cases} O\,C\,H_3 & (4) \\ O\,C\,H_3 & (3) \\ C\,O\,Az\,H_2 & (3) \\ C\,O\,O\,H & (1) \end{cases} \qquad C_6H_2 \begin{cases} O\,C\,H_3 & (4) \\ O\,C\,H_3 & (3) \\ C\,O\,O\,H & (2) \\ C\,O\,Az\,H_2 & (1) \end{cases}$$

Acide-*α* Acide-*β*

L'acide α-hémipinbenzylamique



dont nous avions besoin pour la préparation de cette isoimide est obtenue de la manière suivante. On chauffe doucement l'anhydride hémipinique (10 gr.) dans une solution aqueuse de benzylamine (14 gr. de benzylamine sur 70 gr. d'eau). Lorsqu'on agite la solution de temps en temps, l'anhydride se dissout presque totalement. On dilue la solution avec de l'eau, et on précipite l'acide α-hémipinbenzylamique en ajoutant à 80° de l'acide chlorhydrique.

Après la recristallisation de l'acide dans l'alcool on obtient environ 10 gr. d'acide pur. L'acide fond à 171°—172°, bientôt des bulles de gaz commencent à se dégager et l'acide se transforme en benzylimide.

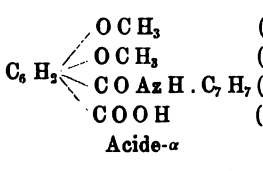
L'acide α-hemipinbenzylamique est difficilement soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther; il se dissout dans l'acétone et dans le chloroforme. En le recristallisant dans l'alcool il se dépose à l'état de prismes.

0.3010 gr. donnèrent 0.7131 gr. CO_2 et 0.1474 gr. H_2O.
0.6072 gr., analysés d'après Dumas, donnèrent 23.5 C. C. d'azote à 11° et sous une pression de 762 m.m.

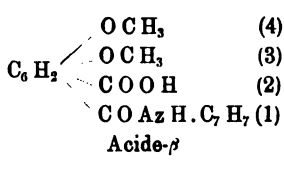
Trouvé.	Calculé.
C = 64.6	64.8
H = 5.4	5.4
Az = 4.6	4.4

---

conduit pour les acides hémipinbenzylamiques aux formules de constitution suivantes



Acide-α



Acide-β

De ces formules se déduisent celles des deux isoimides.

En préparant cet acide, il se forme en même temps un peu d'acide β-hémipinbenzylamique, qu'on obtient en diluant avec de l'eau l'eau mère alcoolique de l'acide α-hémipinbenzylamique.

Pour la préparation de l'isoimide on chauffe l'acide α-hémipinbenzylamique (2.5 gr.) avec du chlorure d'acétyle (15 gr.) pendant 7 minutes au bain-marie à 60° dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant.

L'acide se dissout presque totalement; après le refroidissement on ajoute à la solution du sulfure de carbone (séché sur du chlorure de calcium).

Le chlorhydrate de l'isoimide se sépare comme précipité huileux et commence bientôt à se figer. On filtre le sel, on l'introduit dans un ballon dans lequel se trouve de l'éther anhydre, et on le décompose avec un petit excès de potasse aqueuse (30 p. 100) en refroidissant le mélange et en agitant constamment. Après avoir séparé la solution éthérée on l'agite pendant quelques moments avec de la potasse désséchée en poudre. On filtre le liquide, puis on distille la plus grande quantité de l'éther. Sur de l'acide sulfurique l'éther mère dépose l'α-hémipinbenzylisoimide en belles aiguilles. Les opérations décrites doivent avoir lieu rapidement, l'isoimide se transformant en acide hémipinbenzylamique par l'eau et par l'humidité de l'air.

Le point de fusion de l'isoimide se trouve de 99°—100° [1]);

---

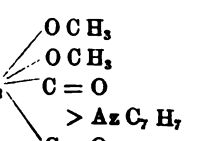
[1]) L'hémipinbenzylimide, corps stable, fond à 128°—132°; dans l'alcool elle se cristallise en belles aiguilles. Elle est difficilement soluble dans l'eau. Je l'ai préparé en chauffant l'acide α-hémipinbenzylamique jusqu'à la disparition complète de l'eau formée.

Elle est insoluble dans l'éther, soluble dans le chloroforme et dans l'acétone.

0.3000 gr. donnèrent 0.7530 gr. CO_2 et 0.1380 gr. H_2O.

0.6036 gr., analysés d'après Dumas, donnèrent 24.25 C. C. d'azote à 11° et sous une pression de 767 m.m.

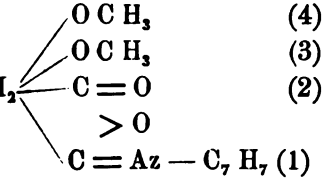
Trouvé	Calculé pour C_6H_2
C = 68.45	68.7
H = 5.1	5.05
Az = 4.8	4.7



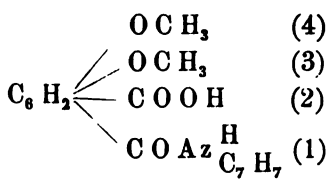
on peut la chauffer à 200°, sans qu'elle se décompose. Elle est soluble dans l'acide chlorhydrique dilué; bientôt cependant de l'acide hémipinbenzylamique se dépose. Pour l'analyse l'isoimide fut recristallisée dans l'éther.

0.2502 gr. donnèrent 0.6261 gr. CO_2 et 0.1196 gr. H_2O.
0.3032 gr., analysés d'après Kjeldahl, donnèrent une quantité d'ammoniaque, correspondant à 9.9 C.C. $\frac{N}{10}$ H_2SO_4.

Trouvé	Calculé
C = 68.2	68.7
H = 5.3	5.05
Az = 4.6	4.7

β. Hemipinbenzylisoimide [1] C_6H_2 

L'acide β-hémipinbenzylamique



dont on obtient cette isoisoimide, se prépare en traitant l'hémipinbenzylimide au bain marie avec de la soude caustique de 5 p. 100. L'imide dissout, on précipite l'acide β brut en ajoutant à la solution à 80° un excès d'acide chlorhydrique. On le purifie en le recristallisant dans l'alcool. Son point de fusion se trouve de 161°—162°. Il est difficilement soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, soluble dans le chloroforme et dans l'acétone.

0.3072 gr. donnèrent 0.6798 gr. CO_2 et 0.1451 gr. H_2O.
0.3020 gr., analysés d'après Kjeldahl, donnèrent une quantité d'ammoniaque, correspondant à 9.65 C.C. $\frac{N}{10}$ H_2SO_4.

---

[1]) Voir la note p. 282.

Trouvé	Calculé
C = 64.6	64.8
H = 5.6	5.4
Az = 4.5	4.4

On prépare la β-hémipinbenzylisoimide de la même manière que l'isoimide α. Cette isoimide β se cristallise dans la solution éthérique sous forme de tablettes luisantes. Elle fond de 80°—82°.

Pour l'analyse nous l'avons recristallisée dans de l'éther.

0.2809 gr. donnèrent 0.7041 gr. CO_2 et 0.1219 gr. H_2O.
0.3025 gr., analysés d'après Kjeldahl, donnèrent une quantité d'ammonique, correspondant à 9.9 C.C. $\frac{N}{10}$ H_2SO_4.

Trouvé	Calculé
C = 68.4	68.7
H = 4.8	5.05
Az = 4.6	4.7

Dans ses réactions la β-hémipinbenzylisoimide ressemble en tous points à son isomère α.

Phtalphénylisoimide $C_6H_4 \begin{cases} C = Az - C_6H_5 \\ > O \\ C = O \end{cases}$

La préparation de cette isoimide correspond à celle des isoimides nommées plus haut. On chauffe l'acide phtalphénylamique [1]) (5 gr.) avec du chlorure d'acétyle (30 gr.) à 60° pendant environ 5 minutes. L'acide se transforme en chlorhydrate de l'isoimide, très peu soluble dans l'excès du chlorure d'acétyle. On dilue le liquide avec du sulfure de carbone, puis on filtre le sel et on introduit celui-ci dans de

---

[1]) Nous avons préparé l'acide phtalphénylamique par la dissolution à 40° de l'anhydride phtalique dans une solution d'aniline dans de l'alcool dilué.

L'acide fond à 170° en se décomposant. M.M. Zincke et Cooksey (Liebig's Annalen 255, p. 375) donnent comme point de fusiou 158°, M. Dunlap (Amer. Chem. Journ. 18, p 338) donne 169°.5.

l'éther anhydre. Pour isoler l'isoimide libre on suit la voie décrite pour la préparation de l'α-hémipinbenzylisoimide. L'isoimide forme de très petites aiguilles mamelonnées. Elle fond de 115°—117° [1]). Lorsqu'on la chauffe à 250°, elle se transforme lentement en imide.

0.2546 gr., séchés à 80°, donnèrent 0.6993 gr. CO_2 et 0.0878 gr. H_2O.
0.2674 gr., analysés d'après KJELDAHL, donnèrent une quantité d'ammoniaque correspondant à 11.95 C.C. $\frac{N}{10}$ H_2SO_4.

Trouvé	Calculé
C = 74.9	75.3
H = 3.8	4.—
Az = 6.3	6.3

Amsterdam. *Laboratoire de M. Van Dorp.*

---

[1]) La phtalphénylimide fond à 208°.

ANTOINE CORNEILLE OUDEMANS.

Au mois de Juin 1895 les sciences néerlandaises ont eu la douleur de perdre un de leurs plus grands chimistes; l'Ecole Polytechnique de Delft a été aussi cruellement atteinte par la mort de son regretté professeur et directeur le Dr. A. C. Oudemans.

En 1882 il compta parmi les fondateurs de ce Recueil, et c'est pour le comité de la rédaction un soin pieux de retracer en quelques pages la vie et les travaux de l'éminent savant.

Monsieur A. C. Oudemans naquit à Amsterdam, en 1831; il était le troisième fils d'une famille nombreuse. Deux de ses frères embrassèrent comme lui la carrière scientifique et avec le plus grand succès; l'un M. C. A. J. A. Oudemans était professeur de botanique à l'université d'Amsterdam, et l'autre M. J. A. C. Oudemans est professeur d'astronomie à l'université d'Utrecht.

En 1834 M. Oudemans père, instituteur à Amsterdam, fut nommé directeur d'une école primaire à Weltevreden près de Batavia; il emmena sa famille aux Indes orientales en se rendant à son nouveau poste.

Son fils antoine, celui dont nous déplorons la perte aujourd'hui, n'avait alors que trois ans, et bien que le séjour de la famille Oudemans aux Indes ne fût que de courte durée, ce temps suffit pour laisser dans l'esprit intelligent de l'enfant des souvenirs ineffaçables, et d'y graver des impressions dont il se ressentira toute sa vie dans la mère-patrie.

A. F. Oudemans f.

Lichtdruk van F. GRÄFE. — Del

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
VIRGINIA

Toujours l'île de Java lui est restée chère, et les nombreux produits de sa riche flore, qu'O. devait nous faire connaître plus tard par ses minutieuses recherches chimiques, l'intéressaient d'autant plus que, par leur provenance, ils réveillaient chez le savant d'agréables souvenirs d'enfance.

De retour en Hollande, la famille O. s'établit à Leyde, et ANTOINE qui jusqu'alors n'avait été instruit que par son père, entra au gymnase de la ville. Mais l'autorité et l'influence du père ne furent pas amoindries par cette circonstance; cet homme ferme et sérieux guida et suivit toujours avec un soin tout particulier les études de son fils qui se montrait aussi vif et intelligent, qu'affectueux pour les siens; le jeune O. ayant fini ses classes, fut reçu étudiant à l'université de Leyde.

Tout en suivant assidûment tous les cours qui lui étaient imposés, le jeune homme ne tarda pas à montrer une prédilection des plus marquées pour la chimie; son père en sa qualité de chef de famille pratique n'encouragea nullement ce penchant, au début. Il craignait pour son fils, s'il s'engageait dans cette voie, des difficultés trop grandes pour arriver à conquérir une position lucrative. Ce n'est qu'en présence d'une vocation irrésistible que le père céda plus tard.

Les occasions de se livrer à des recherches expérimentales étant très restreintes, en ce temps, au laboratoire de chimie de Leyde, M. O. père permit enfin à son fils de transformer le grenier de la maison paternelle en un laboratoire de chimie, des plus primitifs il est vrai. Le jeune O. ne s'y livra pas avec moins d'ardeur pour cela à la chimie analytique et expérimentale; il fut respecté de ses compagnons d'études à cause de son zèle scientifique et son talent de préparateur.

Vers cette époque le célèbre G. J. MULDER, professeur à l'université d'Utrecht, y attirait tous les jeunes chimistes du pays. Sa grande renommée scientifique, son éloquence, aussi bien que la façon dévouée avec laquelle il dirigeait et surveillait les travaux de laboratoire en faisait un maître aussi

admiré que respecté. C'est pour se mettre sous cette direction éclairée, et pour suivre des cours si vantés que O. quitta Leyde. Mais il y revint en 1853 pour s'y faire recevoir docteur ès sciences naturelles. Sa thèse intitulée: „Dissertatio chymica inauguralis de manganii pondere chymico" fut bientôt suivie d'un „Aperçu historique et critique de la détermination des poids atomiques de vingt-deux métaux," contenant le résultat de ses études sur un sujet pour lequel MULDER avait su lui inspirer de l'intérêt.

Ce savant qui avait été à même d'apprécier le zèle et les grandes dispositions du jeune O. en fit choix comme aide préparateur, lui confia même plus tard le cours de chimie analytique et, en partie, l'enseignement des étudiants au laboratoire. Les dix années passées à Utrecht dans ces conditions ont eu une grande influence sur O., et ont beaucoup contribué à son entier développement.

C'est là encore que nombre d'analyses et de recherches lui furent confiées, résultant, soit des travaux scientifiques de MULDER, soit des problèmes que le gouvernement hollandais posait au grand chimiste d'Utrecht.

A côté de ces analyses la littérature chimique possède plusieurs communications faites par O., datant également de son séjour à Utrecht, et qui ont largement contribué à l'augmentation de nos connaissances chimiques dans plus d'une direction. Nous choisirons pour les citer les travaux les plus importants de ces deux catégories.

MULDER dans son travail classique: „La bière à un point de vue chimique" [1]), parle d'O. comme d'un préparateur très estimé et lui rend hommage pour un grand nombre d'analyses exactes de grains, de malt et de drêches, qu'O. a exécutées avec un soin minutieux. C'est sur les données fournies par O. que MULDER a basé plusieurs de ses

[1]) Het bier scheikundig beschouwd, door G. J. MULDER. Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen uitg. door G. J. MULDER I. 3e St. H. A. KRAMERS, Rotterdam 1857. — Cet ouvrage a été traduit en français et en allemand, et le Dict. de WÜRTZ le mentionne à l'article Bière.

principales conclusions. Lors de ces recherches, antérieures à la publication des travaux de Poggiale sur ce sujet, O. employa une infusion de malt pour la séparation de l'amidon de la cellulose.

En collaboration avec N. W. P. Rauwenhof, plus tard professeur de botanique à l'université d'Utrecht, O. publia en 1859 les recherches „Sur les phénomènes chimiques de la germination des semences" [1]).

La première partie de ce travail consciencieux embrasse le sarrasin, le colza, les pois; la seconde partie traite l'orge, le froment, le seigle et l'avoine.

Ces recherches ont beaucoup contribué à confirmer les observations de Saussure, tout en les étendant et en en rectifiant bien d'autres. R. et O. ont su montrer que les quantités d'acide carbonique, produites dans la germination, varient pour les différentes graines et que, dans une même semence, ces quantités varient encore avec les diverses périodes de la germination. Il en est de même de la quantité d'oxygène absorbée. Au début celle-ci est plus grande que celle qui devrait correspondre à la quantité d'acide carbonique produite; dans la dernière période au contraire, la quantité d'acide carbonique devient plus considérable. Ils ont prouvé encore que, pendant la germination, il se produit de l'eau aux dépens de l'hydrogène des substances organiques des graines, et que l'oxygène nécessaire pour la production de cette eau est probablement fourni en partie par la graine même.

Il n'y a pas de formation d'oxyde de carbone, comme l'avait cru Boussaingault, d'hydrocarbures ou d'autres substances volatiles et organiques; la perte d'azote n'est pas sensible non plus pendant la germination.

Les auteurs donnent encore des observations précises sur les quantités de cellulose, d'amidon, de dextrine et de sucre contenues dans les graines avant la germination et après ce

---

[1]) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen uitgegeven door G. J. Mulder, T. 2.

développement. Quant à la diastase, ils émettent des vues qui sont conformes aux théories acceptées actuellement sur les enzymes.

D'Utrecht datent en outre plusieurs recherches sérieuses, sur des produits d'origine végétale que les colonies hollandaises fournissent au commerce et à l'industrie.

Signalons un mémoire sur une nouvelle espèce de gutta-percha des Indes occidentales et sur la composition de la gutta-percha des Indes orientales et des Indes occidentales. Ce travail, dont la partie historique est donnée avec le même soin que nous avons eu à admirer dans le travail d'O. sur la germination, contient une investigation sérieuse du caractère et de la composition de la gutta, de l'albane et de la fluavile. Les recherches d'O. confirment en général les résultats que Payen avait trouvés et constatent l'identité de la gutta des deux provenances. De ses analyses nombreuses il déduisit la formule $C_{20} H_{16}$ pour la gutta purifiée, $C_{42} H_{30} O_2$ pour l'albane, conformément à la formule donnée par Baumhauer, et $C_{20} H_{16} O$ pour la fluavile.

Son travail contient plusieurs avis instructifs pour la purification de la gutta-percha, produite par le bolletree (Indes occidentales).

Les nombreuses analyses élémentaires faisant partie de ces recherches ont été toutes exécutées par O. à l'aide des améliorations, apportées dans cette analyse par G. J. Mulder [1]) (emploi de chaux sodée etc.).

De ce temps aussi datent plusieurs traités de la main d'O., faisant partie d'une Bibliothèque Populaire, fondée par une association de savants hollandais dans le but de populariser les connaissances scientifiques et techniques. O. a traité e. a. du Pétrole, du Caoutchouc et de la Gutta-Percha dans un style clair, et abondant en informations techniques.

---

[1]) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen uitgegeven door G. J. Mulder, T. 2, p. 212 en 289.

Le gouvernement le chargea alors d'un cours de chimie agricole qui exigeait des déplacements assez fréquents, et qu'il fit avec succès.

Par la suite ce sera surtout l'étude de différents corps gras qui occupera O.

Premièrement il nous fait connaître la nature des acides gras qui, sous forme de glycérides, sont contenus dans une substance dite pain dika de la côte de Guinée. En suivant la méthode donnée par Heintz, il n'y trouve que de l'acide myristique et de l'acide laurique, tout en signalant l'absence d'acide oléique.

En rectifiant les résultats de Saint Evre et de Bromeis, et en étendant ceux de Görgey, O. nous apprend que l'huile de coco contient, sous forme de glycérides, des acides gras solides, l'acide palmitique, l'acide myristique et l'acide laurique. Dans un second mémoire il nous montre, que les acides gras volatils dans l'huile de coco sont les acides capronique, caprinique et caprylique; que cette huile ne contient pas d'acide butyrique, tandis qu'on y trouve de l'acide acétique. L'acide laurique obtenu dans le cours de ces recherches lui a servi à faire des études sur les sels de cet acide. Les investigations faites par O. sur le sheabutter, corps gras provenant des fruits du Bassia Parkii, lui ont prouvé que l'acide margarique, signalé par Thomson et Wood dans ce corps, y fait entièrement défaut; il y a trouvé au contraire de l'acide stéarique, et même en grande quantité (70,3 p. 100 sur 29,1 p. 100 d'acide oléique).

Il a réussi encore à isoler une petite quantité d'acide stéarique de l'huile de pavot.

Enfin, en abordant la voie synthétique, il cherche vainement à préparer de l'acide stéarique un acide oxystéarique, homologue de l'acide glycolique; ces recherches le conduisent cependant à nous faire connaître les acides bromo-et dibromostéariques.

Nous voilà arrivés à la fin du séjour d'O. à Utrecht.

Pour satisfaire à un voeu exprimé depuis longtemps, le

gouvernement venait de fonder à Delft une Ecole Polytechnique, où les jeunes Hollandais pussent recevoir leur éducation technique. La chaire de chimie de cette nouvelle institution fut confiée à O. (24 Juin 1864). Celui-ci se vit obligé de créer une instruction chimique propre aux besoins des futurs ingénieurs-chimistes qui ne tardèrent pas à fréquenter l'Ecole Polytechnique.

Profondément convaincu, que l'éducation du chimiste doit se faire surtout au laboratoire, et voulant offrir aux étudiants une occasion dont le manque s'était tant fait sentir pour lui à Leyde, il s'appliquait surtout à diriger les études pratiques du laboratoire nouvellement construit. C'est à O., à son collègue pour la chimie industrielle M. Levoir et au professeur Morre, architecte, que nous devons le bon aménagement de ce laboratoire.

O. exigeait avant tout de ses étudiants la pratique de la chimie analytique et un travail très minutieux. Il était aussi chargé des cours de chimie organique et inorganique, et son élocution claire et attrayante le plaçait parmi les professeurs les plus estimés de l'Ecole Polytechnique. Il a su se réserver cependant des loisirs pour continuer ses recherches et ses études, car, tout en enseignant avec zèle et exactitude, il préférait par goût et par tempérament se vouer aux investigations scientifiques plutôt qu'à l'instruction. Son laboratoire bien installé, et le temps libre que lui laissait le nombre assez restreint des étudiants en chimie, qui se trouvait en général à Delft, ont bien profité à ses travaux. A cette époque l'industrie chimique n'était que peu développée en Hollande, et peu de chimistes trouvaient un emploi dans les usines ou dans les entreprises des Indes.

De nombreuses recherches d'O. de valeur durable ont affermi son nom comme chimiste distingué, aux Pays-Bas aussi bien qu'à l'étranger. Observateur habile et capable, peu de phénomènes lui échappent; il travaille avec une minutie et un soin admirables, et les données qu'il a fournies sont d'une valeur scientifique incontestable. C'est dans le domaine de

la chimie organique qu'O. effectua ses principaux travaux, à Delft comme à Utrecht. Dans plusieurs il montre une tendance prononcée pour les questions de nature théorique; non qu'il ait émis nombre de vues nouvelles et hardies, mais il se met à l'oeuvre expérimentale, travail modeste, souvent négligé par les théoriciens, et ne redoute pas d'exécuter de nombreuses et longues séries d'observations d'une haute précision, pour vérifier les hypothèses qu'il jugeait insuffisamment fondées.

Il communiquait les résultats de ses travaux à l'Académie Royale des Sciences d'Amsterdam; il en avait été nommé membre en 1869. Les Verslagen en Mededeelingen et les Verhandelingen de ce corps scientifique contiennent un grand nombre de publications de la main d'O. Il fit insérer en outre ses travaux dans les Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles, fondées en 1866 et publiées en langue française par la Société Hollandaise des Sciences à Harlem; il avait été élu membre de cette société en 1868.

A l'apparition du Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas en 1881 il choisit ce journal pour la publication de ses travaux chimiques. Quelques-unes des communications d'O. ont été publiées encore dans les Annales de l'Ecole Polytechnique de Delft, Erdmann's Journal für praktische Chemie, Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, dans le Zeitschrift für analytische Chemie et dans Pogg. Annalen. [1])

La vie d'O. s'est écoulée dans un travail incessant, à peine interrompu par les vacances; comme il aimait ardemment les beautés de la nature, il a profité de ce temps pour parcourir les contrées les plus pittoresques de la Suisse et de l'Allemagne, seul ou avec un de ses amis, dès que ses revenus lui permirent ce luxe.

Il se trouvait tellement à son gré à Delft, qu'en 1873 il

---

[1]) Voir la liste à la fin de cet article.

refusa sa nomination comme professeur de chimie à l'université de Leyde.

O. était célibataire. Ses collègues l'estimaient pour l'amabilité et l'intégrité de son caractère; en outre il était causeur agréable et intéressant, mais au grand regret de ses amis il vécut de plus en plus dans l'isolement, bien qu'il eût nombre de qualités recherchées dans la société. Il était doué aussi d'une excellente mémoire qui lui rendait de grands services dans ses études chimiques, et quoiqu'il cultivât les sciences naturelles, il avait aussi un goût prononcé pour les études littéraires. Non seulement il avait une profonde connaissance des langues classiques, mais encore il était très au courant des langues modernes; à 56 ans il apprit encore la langue russe; il arriva à pouvoir lire les publications du grand Mendelejeff dans sa langue, et, en sa qualité de directeur de l'Ecole Polytechnique de Delft, à juger par lui-même des instructions du gouvernement russe pour les études des ingénieurs de marine à Cronstadt. En un mot, c'était un homme très instruit.

Lorsqu'en 1885 M. le professeur Bosscha se vit obligé, pour cause de santé, de résigner ses fonctions de directeur de l'Ecole Polytechnique, le gouverment nomma Oudemans son successeur, et à la grande surprise de ses amis il accepta ce poste encombrant et difficile. Enumérer ses mérites comme directeur, ce serait sortir du cadre de ce nécrologe. Bornons-nous à dire que les devoirs de sa nouvelle charge le forcèrent à abandonner la plupart de ses cours de chimie, et qu'à son grand dépit les heures de liberté, pendant lesquelles il se vouait autrefois à ses études et à ses recherches expérimentales, se virent de plus en plus restreintes.

Pendant les dernières années de sa vie il a beaucoup souffert de la goutte dont il fut atteint d'assez bonne heure; sa santé devint très chancelante et le 7 juin 1895 il a succombé à une phtisie laryngée à l'âge de 64 ans.

Tâchons maintenant de donner un aperçu des principaux travaux qu' O. a effectués dans les trois décades qu'il a vécu à Delft.

Observons d'abord que ces travaux ont été exécutés par lui seul, sans l'aide précieux de préparateur, ou d'étudiants plus avancés.

Sur le terrain de la chimie analytique il a publié, outre quelques notes dont je ne parlerai pas, une méthode pour le dosage volumétrique du fer, à l'état de sel ferrique, au moyen de l'hyposulfite de sodium, méthode déjà proposée pour ce but par d'autres chimistes. Cette méthode qui a le grand avantage qu'on supprime la réduction des sels ferriques par le zinc, opération pleine d'inconvénients, offrait quelques obstacles qu'O. surmonta en ajoutant à la solution ferrique d'abord quelques c. c. d'une solution diluée d'un sel cuivrique et une petite quantité de sulfocyanure de potassium, ensuite de l'hyposulfite de sodium jusqu'à décoloration complète.

Il a dû défendre sa méthode contre les attaques de Mohr [1]), tandis qu'il la vit assez approuvée par M. C. Balling [2]); plus tard la méthode a été simplifiée encore par M. Haswell [3]) et la méthode d'Oudemans-Haswell est recommandée par Jüptner von Jonstorff dans son „Praktisches Handbuch für Eisenhütten Chemiker" p. 170 (p. 174 dans la traduction française par M. E. Vlasto).

Une communication [4]) sur la composition d'un savon dur (de la fabrique de Bousquet à Delft) modifia notre connaissance de la composition des savons durs, fabriqués selon la méthode ancienne. O. y constata la présence d'une quantité de 46,3 K_2O sur 100 p. d'oxyde alcalin, quoique le savon,

---

[1]) Mohr. Lehrbuch d. chem. analyt. Titrirmethode III Ed. et les éditions suivantes.

[2]) Zeitsch. f. anal. Chemie. T. IX, p. 90.

[3]) Dingl. Polyt. Journal. T. 240, p. 309.

[4]) Journ. f. pr. Chemie T. CVI, p. 51.

fabriqué avec de la lessive de potasse, ait passé deux fois dans le salage avec du sel marin en excès.

Cette communication était de nature purement technique, comme l'article sur l'équille et les moyens de la combattre, publié par O. dans le Tijdschrift ter bevordering van nijverheid T. XVII, journal dans lequel il a inséré encore d'autres articles, résumés techniques d'inventions et d'observations déjà faites. A la chimie inorganique se rattachent encore une publication sur la désagrégation complète de l'étain [1]), l'analyse du gaz, se dégageant d'un puits Norton près de Delft [2]), et une étude sur la décomposition du chlorochromate et du fluochromate potassique sous l'influence de la chaleur.

Passons maintenant au domaine de la chimie organique.

Des matériaux précieux pour ses différentes recherches furent fournies à O. par M. le Dr. I. E. de Vrij qui, de son séjour aux Indes orientales, avait rapporté plusieurs spécimens de nature végétale: huiles et corps gras, résines etc. Il les avait rassemblés lui-même et, n'ayant pu en faire que l'analyse chimique préliminaire, il en confia plusieurs à O. pour des recherches plus complètes, en lui donnant en même temps des détails intéressants sur la provenance de ces corps.

O. a déterminé dans une douzaine de matières grasses la teneur en oléine, et la nature des acides gras solides que ces matières grasses contenaient sous forme de glycérides. Pour le dosage de l'oléate de plomb il améliora encore la méthode suivie à Utrecht; voulant reconnaître la nature des acides gras solides, il employa la méthode classique de Heintz, en s'appuyant en outre sur l'analyse élémentaire des acides dont le point de fusion ne changeait plus.

---

[1]) Institut 1872, p. 192. Section des sciences math., phys. et naturelles

[2]) Vogelzang. Pogg. Ann. T. 142, p. 268.

Il est à remarquer que les résultats de cette analyse coïncident à peu près avec ceux de l'analyse de M. v. Breukeleveen, faite vingt-cinq ans après, d'un gaz d'un tout autre endroit, mais de provenance analogue (voir p. 280).

Quelques années plus tard il publia encore dans les Verslagen en Mededeelingen de l'Académie des Sciences, 2ième série T. 4 les résultats de recherches sur la composition de l'huile de palmiste, afin de contribuer à la connaissance de cette substance d'une valeur technique assez considérable [1]).

Avant de passer à l'énumération des autres travaux, entrepris dans le but d'élucider la nature des substances nommées tout à l'heure, citons un petit travail dans lequel O. observa la formation d'une quantité notable d'acide téréphtalique (outre l'acide benzoïque et l'acide phtalique, signalés par Carius) en oxydant du benzène selon la prescription de ce dernier chimiste [2]).

Dans son mémoire sur l'acide podocarpique O. publia les résultats de recherches longues et difficiles sur la composition d'une résine amère, cristallisable, de Podocarpus cupressina. Cette résine, que M. de Vrij lui avait donnée, contient comme principe essentiel 98 p. 100 d'un acide auquel O. donna le nom susdit; il étudia l'acide, nombre de sels, d'éthers, les dérivés nitro, sulfonés, bromés et acétylés. Il trouva que c'est un acide monobasique $C_{17} H_{22} O_3$, fondant à 187°—188°, fortement dextrogyre et appartenant à la série aromatique. Des produits de la distillation sèche de

---

[1]) Pour l'huile de palmiste O. trouva la composition centésimale

Trioléine : 26.6	Tristéarine Tripalmitine Trimyristine	33.0	Trilaurine Tricaprine Tricapryline Tricaproïne	40.4

Les travaux d'O. sur les matières grasses semblent être un peu oubliés. Du moins Lewkowitsch dans son livre classique „Chemical Analysis of Oils, Fats and Waxes, from the German of Prof. Benedikt. Revised and enlarged" ne fait en général pas mention des résultats d'O. Le Jahresbericht für Chemie de Naumann ne contient que l'analyse des travaux chimiques qui ont paru dans les Archives Néerlandaises depuis 1867.

[2]) Ann. der Chem. und Pharm. T. 148, p. 50.

l'acide podocarpique avec la poudre de zinc il put isoler un hydrocarbure, le méthanthrène $C_{15} H_{12}$; en soumettant l'acide à la distillation sèche il gagna un terpène, le carpène $C_9 H_{14}$, du paracrésol $C_7 H_8 O$, et un hydrocarpol $C_{16} H_{20} O$.

Il admit dans l'acide deux noyaux benzéniques, dont un hydrogéné:

$$C_9 H_{15} . C_6 H_2 (C H_3) (O H) (C O O H).$$

Ce travail fut bientôt suivi d'un autre sur l'acide plumiérique, isolé du suc laiteux de Plumiera Acutifolia. Pour cet acide O. rendit vraisembable la constitution d'un acide oxyméthyldioxycinnamique tandis que, faute de matière première, son étude sur l'acide rhizopogonique (la rhizopogonine de Hartsen) ne put fournir de résultat décisif.

O. s'adonna ensuite à des recherches pour contribuer à la connaissance de la quinovine, de l'acide quinovique et de la quinovite. Les résultats de ce travail détaillé s'accordent en général avec ceux de Liebermann et de Giesel [1]). Pour l'acide quinovique O. admet comme probable la formule $C_{33} H_{52} O_6$ ou $C_{33} H_{50} O_6$; il considère la quinovite comme $C_6 H_{12} O_4$, et nous fait connaître l'acide apoquinovique comme produit de décomposition de l'acide quinovique, sans cependant épuiser l'étude de cet acide ou de ses dérivés.

Par d'autres recherches, et ce sont ses travaux les plus connus, O. a consolidé nos connaissances des alcaloïdes du quinquina, soit en étudiant quelques-unes de ces bases, soit dans un but plus vaste, en tâchant d'élucider les particularités qu'offre le pouvoir rotatoire spécifique des alcaloïdes sous diverses influences; nous parlerons de ce dernier genre de travaux à la fin de cet opuscule.

---

[1]) Ueber Chinovin und Chinovasaeure. Ber. d. D. Chem. Gesell. T. XVI, p. 926.

Citons d'abord la petite communication d'O., dans laquelle il fixe l'attention sur le fait, que les hydrocarbures aromatiques peuvent entrer en combinaison bien définie avec les alcaloïdes. Il décrit une combinaison cristallisée de la quinine avec le benzène et le toluène (1 mol. d'hydrocarbure sur 1 mol. d'alcaloïde), qui lui a servi à préparer la quinine amorphe pure.

Viennent ensuite ses études sur la quinamine et la conquinamine. Grâce aux grandes quantités de quinetum, qu'il a obtenues par l'intermédiaire de M. de Vrij, il peut préparer ces deux alcaloïdes si rares en quantité assez considérable.

Les deux mémoires contiennent une confirmation et sur certains points une augmentation des résultats de M. Hesse, qui avait découvert et étudié ces alcaloïdes. Le dernier travail d'O. dans ce domaine sont deux mémoires sur la cupréine, découverte par M. M. Paul et Cownley dans le quinquina cuprea, étudiée par eux et par Hesse, et transformée plus tard par M. M. Grimaux et Arnaud en quinine. O. put préparer cet alcaloïde à l'état pur, grâce à la libéralité de Howards Sons qui lui remirent quelques hectogrammes du sel sulfurique. Il étudia avec un grand soin l'alcaloïde libre et plusieurs de ses sels comme de ses dérivés métalliques, dont il en obtint plusieurs à l'état cristallisé. Il fit l'étude du pouvoir rotatoire spécifique de ces combinaisons; il montra que des deux groupes d'hydroxyle que contient la cupréine un seulement a une fonction phénolique.

Comme je l'ai déjà observé plus haut, O. a sacrifié un grand labeur à la détermination des constantes physiques, comme les indices de réfraction, les poids spécifiques et les pouvoirs rotatoires spécifiques; et cela pour contrôler des théories émises par d'autres, ou fixer lui-même l'attention sur des lois qu'il déduisit des données acquises.

Ces travaux furent commencés à Utrecht. En 1864 O. publia avec son ami Hoek des recherches sur la quantité

d'éther, contenue dans les liquides [1]). Le but des auteurs était de décider si les liquides avaient un pouvoir réfringent constant à des températures très différentes ou, en d'autres termes, si, en se basant sur la formule de NEWTON $v = \sqrt{\frac{E}{D}}$, la valeur de l'expression $\frac{n^2 - 1}{d}$ serait la même pour chaque température.

Ils déterminèrent pour diverses températures les indices de réfraction et les densités de quatre sels, cristallisant dans le système régulaire, et des solutions aqueuses de ces sels pour diverses concentrations; en outre ils étendirent ces observations sur les solutions aqueuses de six autres sels, sur l'acide acétique, sur des mélanges de l'acide acétique avec de l'eau et sur l'alcool amylique, l'acétate éthylique, le benzoate éthylique, l'oxalate éthylique et l'eau, pour des températures situées entre 10° et le point d'ébullition de ces liquides.

En exprimant le pouvoir réfringent par $(n^2 - 1)$ V, les auteurs trouvèrent que les valeurs correspondantes devenaient plus petites à mesure que la température augmentait, et M. HOEK en déduisit que la formule de NEWTON ne satisfait pas aux conditions requises, ou qu'en élevant la température une partie de l'éther était expulsée des combinaisons chimiques examinées (confr. le travail de HOEK et OUDEMANS page 71).

Les données que ce travail contient sur les densités des solutions aqueuses de quelques sels ont servi à O. pour la publication des tableaux qui se trouvent Zeitschrift für analytische Chemie T. VII. Plus tard (1885) O. a publié un travail: „Sur la densité, le coefficient de dilatation et l'indice de réfraction de l'éther éthylique." Ce travail est

---

[1]) Recherches sur la quantité d'éther contenue dans les liquides, par M. HOEK et A. C. OUDEMANS de l'université d'Utrecht. Addition à la première livraison des Recherches astronomiques de l'observatoire d'Utrecht. La Haye. MARTINUS NIJHOFF. 1864.

une continuation de ses investigations entreprises avec son ami Hoek. De l'éther éthylique O. détermine avec grand soin la densité, la dilatation pour des températures de 0° à 35°, et les indices de réfraction pour dix raies de longueur d'onde différente. Les résultats qu'il obtient pour les densités de l'éther à des températures différentes l'amènent à une critique sur les observations d'autres expérimentateurs. Ses résultats s'accordent parfaitement avec ceux de Kopp, mais s'écartent sensiblement de ceux de Muencke et Pierre. O. se voit obligé de remarquer ceci: „Mais en tout cas je prétends que les données concernant les constantes physiques, généralement adoptées, laissent parfois beaucoup à désirer quant à leur exactitude." Les indices de réfraction pour différentes longueurs d'ondes lui fournissent les données pour discuter les diverses relations, existant entre les indices de réfiaction et la densité d'un liquide.

Quant à ces travaux, à leur continuation et à la publication des résultats sur l'éther éthylique, O. s'exprime plus tard dans les termes suivants:

„Après avoir quitté la ville d'Utrecht, pour entrer en fonc„tion à l'Ecole Polytechnique de Delft, je résolus de pour„suivre seul les recherches entreprises avec mon ami; mais „tandis que la détermination de l'indice de réfraction des „liquides susnommés se rapportait à la raie D, je désirais „le déterminer dans la suite pour plusieurs raies du spectre „solaire. En même temps je croyais utile de m'assurer, par „l'expérience, de la justesse des données concernant la den„sité des liquides à examiner.

„Bientôt je pus me convaincre, que le travail que j'avais „en vue d'exécuter sans l'aide d'un collaborateur avait trop „d'étendue et exigerait trop de temps. En effet l'examen „d'une seule substance, l'éther éthylique, me coûta une demi„année de travail continu. Je résolus donc de cesser mes „expériences, et de ne pas vouer un temps précieux à des „recherches d'un genre trop restreint.

„La raison pour laquelle j'ai tardé si longtemps à publier

„les résultats obtenus, c'est que moi-même je n'étais pas „très satisfait de mon travail. C'est la conviction seule, que „je m'acquitte d'un devoir envers la science, qui me pousse „après vingt et un ans d'attente à livrer ces résultats au „public [1]).

Citons ensuite son travail: „Sur la densité de l'acide acétique hydraté et des mélanges d'acide acétique hydraté et d'eau." [2]) Ce travail a été exécuté admirablement et le tableau des résultats obtenus, qu'on trouve e. a. dans l'Agenda du chimiste, est employé encore dans le laboratoire scientifique aussi bien que dans l'industrie, et mérite en effet la plus grande confiance. Enfin sa recherche: „Sur la densité et le coefficient de dilatation de la diéthylamine" doit son origine à un mémoire de M. J. D. VAN DER WAALS [3]), dans lequel cet auteur avait indiqué que la densité de la diéthylamine, d'une température correspondant à 0° pour l'éther, serait à peu près égale à celle de l'éther. Or, comme on ne savait rien de certain sur la densité et le coefficient de dilation de la diéthylamine, O. entreprit de remplir cette lacune, en donnant un contrôle expérimental à la règle, donnée à priori par M. VAN DER WAALS, pour calculer la densité d'un liquide pour une température, correspondant à celle de 0° pour l'éther, ou pour trouver la formule pour le coefficient de dilatation, étant donnée celui de l'éther.

De la comparaison des données, fournies par le travail expérimental d'O., avec celles déduites de la théorie, M. VAN DER WAALS conclut que la loi des états correspondants est confirmée.

---

[1]) Ce Recueil T. 4, p. 270—278.

[2]) Le mémoire original a paru en langue allemande: Das specifische Gewicht der Essigsaeure und ihrer Gemische mit Wasser. COHEN & SOHN, Bonn. 1866.

[3]) Over de coëfficienten van uitzetting en van samentrekking in overeenstemmende toestanden van verschillende vloeistoffen. Natuurk. Verh. d. Kon. Akademie van Wetenschappen. T. XX.

Ces travaux ont donné à O. une grande habileté pour la détermination des constantes physiques, et lui ont fait poser de grandes exigences quant à la pureté d'une substance chimique.

Pour ses recherches il préférait de se servir des appareils les plus simples, et l'on trouvera dans ses communications maintes observations sur la manière d'opérer, le choix et le montage des appareils, observations d'une valeur inestimable pour qui s'occupe de pareilles recherches. (Voir spécialement son mémoire sur le p. r. s. des alcaloïdes du quinquina à l'état libre et à l'état combiné: Verh. Koninkl. Akad. Tome XVI, p. 1).

Le dernier groupe des travaux d'Oudemans est formé par ses recherches sur le pouvoir rotatoire spécifique. Ce sont surtout ses observations au polaristrobomètre (de Wild) et les applications qu'il en a faites, qui lui assurent un nom distingué dans la science. Occupé à ses études sur les alcaloïdes du quinquina, son attention fut fixée sur le fait que la cinchonine avait un p. r. s. autre dans le chloroforme que dans l'alcool. Jusque là on avait admis d'ordinaire tacitement dans les traités de chimie, que ce pouvoir n'était pas modifié par la nature du dissolvant inactif, lorsque celui-ci n'exerce aucune influence chimique sur la matière active. Il étudia le phénomène observé pour diverses substances, et arriva e. a. à la conclusion que: „Lorsqu'on connaît l'influence exercée par deux liquides séparément sur le pouvoir rotatoire d'une matière active, on ne peut conclure de ces influences celle qui sera exercée par un mélange de ces deux liquides." Il stipula la nécessité de s'assurer exactement de la pureté des dissolvants employés dans les recherches concernant le pouvoir rotatoire, et surtout en opérant sur les dissolutions alcooliques, que l'on fera bien de les préparer au moyen de l'alcool absolu.

Le second travail qu'il publia: „Sur le pouvoir rotatoire spécifique des principaux alcaloïdes du quinquina à l'état libre et à l'état combiné"

fut entrepris pour connaître le p. r. s. que chacun des alcaloïdes du quinquina présente dans les dissolutions de nature diverse. Il avait l'intention de profiter de cette connaissance pour la détermination quantitative des alcaloïdes dans l'écorce du quinquina. Ce travail bien fondé et minutieux nous semble une des recherches les mieux exécutées d'O., et dont les résultats ont enrichi la science chimique d'une multitude de dates bien fondées et d'une application vraiment de grande valeur. Dans le chapitre VII de son mémoire O. traite l'analyse quantitative au moyen du polaristrobomètre des mélanges de deux ou d'un plus grand nombre d'alcaloïdes du quinquina. Quelque temps après il publie dans les „Verslagen en Mededeelingen" de l'Académie des Sciences, Série 2 T. IX [1]) son traité: „Sur le dosage par le polaristrobomètre de la quinine dans les écorces du quinquina". Depuis ce temps l'emploi du polarimètre pour ce dosage dans les écorces du quinquina et dans le sulfate de quinine du commerce selon la méthode d'O. s'est répandu de plus en plus, et est devenu d'une grande valeur pratique [2]).

L'opinion défavorable, prononcée par M. Hesse [3]), sur l'emploi de la méthode optique dans l'analyse des quinquinas, et même sa critique plus favorable, mais dans laquelle il n'accepte cette méthode qu'avec trop de restriction, sont ainsi réfutées par les faits.

Nous devons encore à O. deux travaux, se trouvant intimement liés aux recherches classiques que nous venons de résumer; ils en résultent même, quoiqu'ils soient d'une nature plus générale. Le commencement de ces travaux fut antérieur aux belles recherches de M. Lan-

---

[1]) Voir aussi Arch. Néerl. T. XII, p. 55 et Liebig's Ann. T. 182, p. 33 et 65.

[2]) Koppeschaar, Zeitschr. anal. Chemie T. 24, p. 362. Rocques, Analyse des quinquinas et du sulfate de quinine. Agenda du Chimiste 1888, p. 483.

[3]) Liebig's Ann. T. 182, p. 153.

DOLT [1]). En s'occupant de l'étude polarimétrique des alcaloïdes du quinquina, O. découvrit des régularités remarquables qu'il crut propres à être énoncées sous la forme de quelques lois assez simples. Les résultats de son travail sur les lois, régissant la variation du p. r. s. des alcaloïdes sous l'influence des acides, peuvent être exprimés de la manière suivante:

1°. Les alcaloïdes monoacides (quinamine et conchinamine), dissous dans l'eau sous forme de sels divers, et dans des conditions analogues de concentration, ont le même p. r. s. et ne sont pas influencés sous ce rapport par la nature de l'acide. Un excès de ce dernier ne fait pas sensiblement varier le p. r. s., pourvu qu'il ne soit pas exagéré, et que par là l'acide ne se combine pas avec une certaine quantité de l'eau de la solution [2]).

2°. Les alcaloïdes diacides [les autres bases observées alors (1881) par O.: la quinine, quinidine, cinchonine et cinchonidine] ont un p. r. s. plus élevé sous la forme de sels neutres que sous celle de sels basiques. Dans chaque série de sels on observe environ le même p. r. s. de la base, si elle est combinée à des acides forts; mais si l'on emploie des acides faibles, surtout des acides organiques, pour dissoudre l'alcaloïde, on voit que le p. r. s. est beaucoup moins élevé que dans le cas précédent. L'addition croissante d'un excès d'acide a une influence très marquee, qui se trahit par le fait, que le p. r. s. va toujours en croissant, jusqu'à ce qu'il ait atteint une certaine limite. Les valeurs exprimant les p. r. s. maxima, observés dans l'action des acides tant organiques qu'inorganiques, ne diffèrent que très peu entre elles.

Plus tard O. trouva que la cupréine, base diacide, se comporte aussi conformément à cette règle.

---

[1]) LIEBIG'S Ann. T. 189, p. 241.

[2]) Plus tard M. TYKOCINER (ce Recueil T. 1, p. 144) prouva que d'autres alcaloïdes monoacides, à savoir la brucine, la strychnine, la morphine et la codéine se comportent conformément à cette règle.

Une remarque de M. Hesse [1]) sur la dernière de ses conclusions, qui prétendait que des bases diacides font exception à cette règle, força O. d'étudier encore le p. r. s. de l'apocinchonine et de l'hydrochlorapocinchonine sous l'influence des acides, étude d'où résultait clairement le manque de fondement de l'assertion de M. Hesse, relative à l'égalité du p. r. s. de l'hydrochlorapocinchonine dans les sels basiques et neutres.

Toujours occupé de ce sujet, il publia enfin une recherche sur la connexité entre le caractère chimique et le pouvoir rotatoiré des substances actives, où il observa que le pouvoir rotatoire moléculaire des divers podocarpates et de même des divers quinates est à peu près le même dans des conditions identiques de concentration (solutions étendues). Il fait, en outre, des remarques intéressantes sur d'autres substances sous ce rapport.

Il est probable qu'O. aurait tiré encore des conclusions plus décisives de ses résultats, si la théorie des ions avait pu lui servir alors pour l'interprétation des faits observés [2]). Mais surchargé d'autres occupations, O. n'est plus revenu sur ce sujet. Le mémoire cité date de 1885.

Nous sommes parvenus à la fin de notre aperçu sur les recherches d'O.

Dans les papiers qu'il nous a laissés, nous n'avons pas trouvé de projets pour de nouvelles recherches expérimentales, qu'il se serait proposé de faire encore.

Il nous reste cependant à faire mention d'un nombre de déterminations de densité des solutions de divers sels, déterminations qu'il a exécutées pour se convaincre à quel point de nouvelles observations pourraient confirmer les lois données par M. I. A. Groshans sur les nombres de den-

---

[1]) Liebig's Ann. T. 209, p. 68.

[2]) Voir les mémoires de M. H. Hädrich, Zeitschrift für physikalische Chemie T. 12 p. 476 et de M. F. Walden, ibid. T. 15, 196, sur lesquels M. J. M. van Bemmelen a eu l'obligeance de fixer mon attention.

sité [1]), et pour savoir en même temps, si les exceptions signalées pour ces lois n'étaient pas causées probablement par des données inexactes quant à la valeur de l'eau de cristallisation de quelques sels, ou quant aux valeurs des densités de quelques solutions. Dans les dix dernières années de sa vie il a communiqué plusieurs de ses données à Groshans, qui en a largement profité. Aussi O. était-il convaincu, que les lois de Groshans méritent bien plus d'attention qu'il ne leur en est accordé par les savants étrangers. Il s'était proposé d'écrire un mémoire pour traiter à fond ces lois, afin de les rendre plus connues. Nous avons trouvé dans un manuscrit de sa main une partie de ce travail, composé avec autant d'exactitude que tous ses autres mémoires, mais trop peu avancé pour être publié. Il est à déplorer que, pendant les dernières années de sa vie, la santé chancelante d'O. ne lui ait pas permis de terminer cette étude qui eût enrichi la science d'un travail utile.

Oudemans a désiré que sa dépouille mortelle fût soumise à la crémation. Comme les lois de sa patrie ne permirent pas l'accomplissement de ce désir en Hollande, la crémation a eu lieu à Gotha, en présence de quelques-uns de ses amis. Dans le crématoire de Gotha on a déposé une urne contenant ses cendres.

Oudemans sera toujours compté parmi les chimistes les plus distingués des Pays-Bas, grâce à la grande étendue de ses connaissances chimiques, à son application sérieuse aux études scientifiques, et surtout par le grand nombre de données sûres et exactes, dont il a enriché la science pendant toute une vie de travail assidu.

S. H.

---

[1]) I. A. Groshans. Ein neues Gesetz analog dem Gesetz von Avogadro, 1882 et Ueber Waesserige Lösungen, 1884. Deutsch v. Roth Barth. Leipzig. Voir ce Recueil T. III p. 105, 310; T. IV p. 1, 153.

Liste chronologique et complète des travaux

DE *M.* A. C. OUDEMANS JR.,

précédée d'une énumération de ses publications en langue française

dans les Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles, dans le Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et dans les Annales de l'Ecole Polytechnique de Delft [1]).

Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles.

Tome 1, p. 447. (1866). Sur la densité de l'acide acétique hydraté et des mélanges d'acide acétique hydraté et d'eau.

„ 2, „ 251. Examen chimique de quelques matières grasses des Indes orientales.

„ 4, „ 55. Sur une méthode perfectionnée de dosage direct du fer à l'état de sel ferrique au moyen de l'hyposulfite de soude.

„ 4, „ 64. Sur la synthèse de l'acide téréphtalique.

„ 4, „ 69. Densités de quelques dissolutions salines.

„ 4, „ 94. Note sur un bois pétrifié.

„ 4, „ 95. Sur un alliage de zinc et de fer.

„ 4, „ 96. Analyse d'un smalt.

---

[1]) J'offre tous mes remerciements à M.M. A. DE STOPPELAAR et M. VAN BREUKELEVEEN, qui ont bien voulu se charger de la composition de cette liste.

Tome 5, p. 248. Sur le dosage volumétrique du fer par l'hyposulfite de soude.

„ 8, „ 63. Sur l'influence, que les agents de dissolution optiquement inactifs exercent sur le pouvoir rotatoire spécifique des matières actives.

„ 8, „ 193. Recherches sur l'acide podocarpique.

„ 9, „ 285. Sur les combinaisons de la quinine avec le benzol, le toluol et autres hydrocarbures.

„ 10, „ 193. Sur le pouvoir rotatoire spécifique des principaux alcaloïdes de quinquina à l'état libre et à l'état combiné.

„ 11, „ 70. Sur la composition et la constitution de l'acide plumièrique.

„ 12, „ 55. Sur le dosage par le polaristrobomètre de la quinine dans les écorces de quinquina.

„ 13, „ 356. Recherches sur la quinamine.

„ 15, „ 155. Recherches sur la conquinamine.

„ 16, „ 463. Sur la densité et le coëfficient de dilatation de la diéthylamine.

„ 17, „ 391. Sur le pouvoir rotatoire spécifique de l'apocinchonine et de l'hydrochlorapocinchonine sous l'influence des acides.

„ 18, „ 300. Sur l'acide rhizopogonique.

„ 18, „ 305. Contribution à la connaissance de l'acide quinovique, de la quinovine et de la quinovite.

Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas.

Tome 1, p. 18. (1881). Sur les lois, qui régissent la variation du pouvoir rotatoire spécifique des alcaloïdes sous l'influence des acides.

„ 1, „ 56. Sur la densité et le coëfficient de dilatation de la diéthylamine.

Tome 1, p. 173. Sur le pouvoir rotatoire spécifique de l'apocinchonine et de l'hydrochlorapocinchonine sous l'influence des acides.

„ 2, „ 155. Sur l'acide rhizopogonique.

„ 2, „ 160. Mémoire contribuant à la connaissance de l'acide quinovique, de la quinovine et de la quinovite.

„ 3, „ 331. Sur un sulfate ferrique cristallisé.

„ 4, „ 166. Sur la connexion entre le caractère chimique et le pouvoir rotatoire des substances actives.

„ 4, „ 269. Sur la densité, le coëfficient de dilatation et l'indice de réfraction de l'éther éthylique.

„ 5, „ 111. Sur la décomposition du chlorochromate et du fluochromate potassiques sous l'influence de la chaleur.

„ 8, „ 147. Contribution à la connaissance de la cupréine.

„ 9, „ 171. Contribution à la connaissance de la cupréine. II. Sur les dérivés métalliques de la cupréine.

Annales de l'Ecole Polytechnique de Delft.

Tome 2, p. 112. (1886). Analyse du métal des règles des mètres étalons.

„ 3, „ 1. (1887). Sur la densité, le coëfficient de dilatation et l'indice de réfraction de l'éther éthylique.

„ 3, „ 91. (1887). Sur la connexion entre le pouvoir rotatoire.

„ 4, „ 149. (1888). Contribution à la connaissance de la cupréine, 1e partie.

„ 6, „ 72. (1890). Contribution à la connaissance de la cupréine, 2e partie.

Liste chronologique et complète.

1853. Dissertatio chymica inauguralis de Mangani pondere chymico. Lugd. Bat. C. C. van den Hoek, 1853, 8°.
Historisch-Kritisch Overzicht van de bepaling der Aequivalent-Gewichten van twee-en-twintig metalen. Leiden, H. R. de Breuk, 1853, 8°.

1853—'54. De lucht. Het water. Bestanddeelen der dieren. Voeding der dieren. Verbetering van den grond in het algemeen. N°. 1, 2, 8, 9 en 11 der „Openbare voordrachten, voor landbouwers," van wege Z. M. den Koning, in den winter van 1853 en 1854 ten platten lande gehouden. Haarlem, A. C. Kruseman (Schoonhoven, S. E. van Nooten en Zoon), 1855—1856. N°. 1—16, 8°.

1856. Caoutchouc en Gutta-Percha.. N°. 96 der „Volksbibliotheek." Amsterdam, Weytingh en Van der Hart, (J. M. E. en G. H. Meyer), 1853—1861, 8°.

1857. De bereiding van azijnzuur ijzeroxyde van eene standvastige samenstelling in droogen toestand. Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, uitgeg. d. G. J. Mulder, I, 1857. (Onderzoek.) p. 12—15. Archiv für die holländischen Beitrage zur Natur- und Heilkunde. Hrsg. von F. C. Donders und W. Berlin, I, 1858, p. 401—404.
De scheikundige samenstelling van zemelen. Scheik. Verhand. en Onderzoek., uitgeg. d. G. J. Mulder, I, 1857, (Onderzoek.) p. 16—25. Archiv f. d. holländischen Beitr. z. Nat.- und Heilh. Hrsg. v. F. C. Donders und W. Berlin, I, 1858, p. 404—414.

1858. .... en N. W. P. Rauwenhoff. De scheikundige verschijnselen bij de kieming der planten-zaden. Scheikundige Verhand. en Onderzoek., uitgeg. d. G. J. Mulder, II, 1859. (Verhand.) Eerste stuk, 1858.

1859. Onderzoek naar de samenstelling van het oliezuur

uit papaver-olie. Scheik. Verhand. en Onderzoek. II, 1859. (Onderzoek.) p. 180—191.

Over eene nieuwe soort van Gutta-Percha en over de bestanddeelen der Oost- en Westindische Gutta-Percha in het algemeen. Scheik. Verhand. en Onderzoek., uitgeg. d. G. J. Mulder, II, 1859. (Onderzoek.) p. 291—314. Répertoire de chimie appliquée, I, 1859, p. 455—456.

1860. Onderzoek van vet uit het zoogenaamde Dikabrood. Scheik. Verhand. en Onderzoek., uitgeg. d. G. J. Mulder, III, 1864. (Onderzoek.) 1860, p. 72—83. Journ. für praktische Chemie. Hrsg. von Q. Linné Erdmann und G. Werther, Band 81, 1860, p. 356—366.

Onderzoek naar de vaste vetzuren van de Cocosboter. Scheik. Verhand. en Onderz. III, 1864, (Onderzoek.) 1860, p. 84—96. Journ. f. prakt. Chem., Band 81, 1860, p. 367—379. Natuurkundig Tijdschrift voor Nederlandsch-Indië, XXIV, 1862, p. 116—129.

Onderzoek naar de vluchtige vetzuren uit de Cocosboter. Scheik. Verhand. en Onderzoek., uitgeg. d. G. J. Mulder, III, 1864, (Onderzoek.) 1860, p. 117—122. Journal f. prakt. Chem., Band 89, 1863, p. 201—206.

Onderzoek naar de eigenschappen en de samenstelling der laurinezure zouten. Scheik. Verhand. en Onderzoek., uitgeg. door G. J. Mulder, III, 1864. (Onderzoek.) 1860, p. 123—137. Journ. f. prakt. Chem., Band 89, 1863, p. 206—215.

Onderzoek naar de vetzuren van de Sheabutter. Scheik. Verhand. en Onderzoek. III, (Onderzoek.) 1860, p. 138—141. Journ. f. prakt. Chem., Band 89, 1863, p. 215—218.

Onderzoek van de vaste vetzuren uit papaverolie. Scheik. Verhand. en Onderzoek. III, 1864, (Onderzoek.) 1860, p. 142—144. Journ. f. prakt. Chem., Band 89, 1863, p. 218—220.

Over de bromosubstituten van het stearinezuur en over eene uit het bromostearinezuur gevormde verbinding C_{36} H_{34} O_4. Scheik. Verhand. en Onderzoek. III, 1864, (Onderzoek.) 1860, p. 185—193. Journal f. prakt. Chem., Band 89, 1863, p. 193—201.

1864. Het Petroleum. Album der Natuur. Nieuwe reeks 1864. Eerste ged. p. 161—189, tweede ged. (slot) p. 193—211.

Hoek M. en A. C. Oudemans. Recherches sur la quantité d'éther contenue dans les liquides. Addition à la première livraison des Recherches astronomiques de l'observatoire d'Utrecht. La Haye, Mart. Nijhoff, 1864, 4°. avec 1 pl. Verslagen en Mededeelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Afd. Natuurkunde, XVII, 1865, p. 218—223.

Hoek M. en A. C. Oudemans. Sur les contractions dans les mélanges de liquides. La Haye, Mart. Nijhoff, 1864, 4°. avec des planches.

1866. Das specifische Gewicht der Essigsäure und ihrer Gemische mit Wasser. Bonn, M. Cohen und Sohn, 1866, 8°. Zeitschrift für Chemie II, 1866, p. 750—751. Sur la densité de l'acide acétique hydraté et des mélanges d'acide acétique hydraté et d'eau. Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles I, 1866, p. 447—464.

1866—1867. Chemische Untersuchung einiger Ost-Indischen Fettarten. Journal f. prakt. Chem., Band 99, 1866, p. 407—421 und Band 100, 1867, p. 409—424. Archives Néerland. II, 1867, p. 251—279. Tijdschrift Kon. Natuurkundige Vereeniging te Batavia XXX, 1868, p. 220—224.

1867. Untersuchung eines vorzüglichen aus Surinam stammenden Palm-fettes. Journal f. prakt. Chem. Band 100, 1867, p. 424—426. Verbessertes Verfahren zur directen Titrirung des Eisens mittelst unterschwefligsauren Natrons. Zeitschrift für analytische Chemie.

Hrsg. von C. R. Fresenius VI, 1876, p. 129—135. Archives Néerland. IV, 1869, p. 55—63. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von C. Hartmann XXVII, 1868, p. 48. Dingler's Polytechnisches Journal, Band 187, 1868, p. 400—401. Chemical News, Vol. XXII, 1870, p. 256—258.

1868. Densitäten einiger Salzlösungen. Zeitschr. f. analyt. Chem. VII. 1868, p. 419—422. Archives Néerland. IV. 1869, p. 69—72.

1868—1869. Ueber die Synthese der Terephtalsäure. Zeitschrift für Chemie. Hrsg. von Beilstein, Fittig und Hübner, v. 1869, p. 84—87, Archives Néerl. IV. 1869, p. 64—68.

1869. Ueber das Aussalzen der Seife. Journal f. prakt. Chem. Band 106, 1869, p. 51—54.

Eine merkwürdige Holzversteinerung. Journ. f. prakt. Chem., Band 106, 1869, p. 54—55. Archives Néerland. IV. 1869, p. 94—95.

Analyse einer Smalte. Journal f. prakt. Chem. Band 106, 1869, p. 55. Archives Néerl. IV, 1869, p. 96.

Eine Zink-Eisen-Legirung. Journal f. prakt. Chem., Band 106, 1896, p. 56. Archives Néerl. IV. 1869, p. 95—96.

Analyse zweier Labradorite. Journal f. prakt. Chem., Band 106, 1896, p. 56—57.

1870. Over de samenstelling van het Palmpittenvet. Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Verslagen en Mededeelingen. Afdeeling Natuurkunde 2de reeks IV. 1870, p. 309—319. Journal f. prakt. Chem., Band 110, 1870, p. 393—403.

Over de volumetrische bepaling van IJzer door Natriumhyposulfiet. Kon. Akad. Versl. en Meded. Afd. Natuurk. 2de reeks IV. 1870, p. 320—329. Archives Néerl. V. 1870, p. 248—258. Zeitschr. f. analyt. Chem. IX. 1870, p. 342—350.

1872. Ueber Löslichkeits-Bestimmungen im Algemeinen,

und über die Löslichkeit von Cinchonin in Alkohol, Chloroform und Gemischen von beiden im Besonderen. Zeitschr. f. analyt. Chem. XI. 1872, p. 287—289.

1872. Over den Invloed van optisch inactieve Oplosmiddelen op het soortelijk draaiingsvermogen van optisch actieve stoffen. Kon. Akad. Versl. en Meded. Afd. Natuurk. 2de reeks VI. 1872, p. 334—364. Archives Néerl. VIII. 1873, p. 63—96. Annalen der Physik und Chemie. Hrsg. von J. C. Poggendorf, Band 148, 1873, p. 337—367. J. Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 166, 1873, p. 65—67.

Einfache Methode zur quantitativen Bestimmung eines im käuflichen Chloroform vorkommenden Alcoholgehalts. Zeitschr. f. analyt. Chem. XI. 1872, p. 409—410. Liebig's Annalen, Bd. 166, 1873, p. 78—79.

1873. Ueber ein neues Chininhydrat. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin VI. 1873, p. 1165—1166.

Bemerkungen über das moleculare Drehungsvermögen der Weinsäure und ihrer Salze. Ber. Deutsch. Chem. Gesell. VI. 1873, p. 1166—1168.

Erwiderung auf Landolt's Entgegnung auf die Bemerkungen des Hrn. Oudemans, ibid. p. 1282—1284 et p. 1447—1450.

Onderzoekingen over het Podocarpinezuur. Kon. Akad. Verhandelingen XIV. 1874, Archives Néerland. VIII. 1873, p. 193—263. Journal f. prakt. Chem. N. F. Band IX. 1874, p. 385—454.

Liebig's Annalen, Band 170, 1873, p. 213—281. Ber. Deutsch. Chem. Gesell. VI. 1873, p. 1122—1128.

1874. Over Glycerine en het gebruik daarvan in de Nijverheid. Tijdschrift der Nederlandsche Maatschappij tot Bevordering der Nijverheid. Derde reeks, XV. 1874, p. 1—21.

Over de rol van het Mangaanmetaal in de Nijverheid, ibid. p. 28—35.

Sur la combinaison de la quinine avec le benzol, le totuol et autres hydrocarbures. Archives Néerland. IX. 1874, p. 285—288.

1875. Analyse du métal des règles (des mètres étalons). Note II de J. Bosscha. Relations des expériences qui ont servi à la construction de deux mètres étalons en platine iridié, comparés directement avec le Mètre des Archives. Annales de l'Ecole Polytechnique de Delft, Tome II. 1866, p. 112—115.

Een nieuw bederfwerend Middel. Tijdschr. d. Ned. Maatsch. d. Nijverh. Derde reeks, XVI. 1875, p. 170—175.

Over het soortelijk draaiingsvermogen der voornaamste Kina-Alkaloïden in vrijen en gebonden toestand. Kon. Akad. Verhandelingen XVI. 1876, avec „Bijlage, bevattende de uitkomsten van de met den Polaristrobometer gedane waarnemingen. Archives Néerland. X. 1875, p. 193—267 (sans appendice). Liebig's Annalen 182, 1876, p. 33—69 (Auszug von Verfasser bearbeitet).

1876. Over Ketelsteen en de middelen om de vorming daarvan te voorkomen. Tijdschr. d. Ned. Maatsch. d. Nijverh. Derde reeks, XVII. 1876, p. 253—282.

Over de samenstelling en de constitutie van het plumierazuur. Kon. Akad. Versl. en Meded. Afd. Natuurk. 2de reeks IX. 1876, p. 207—228, Archives Néerland. XI. 1876, p. 70—92. Liebig's Annalen, Band 181, 1876, p. 154—175.

Over de quantitatieve bepaling van kinine in kinabasten met behulp van den polaristrobometer. Kon. Akad. Versl. en Meded. Afd. Natuurk. 2de reeks IX. 1876, p. 370—379. Archives Néerland. XII. 1877, p. 55—64.

1877. Verslag „over de eigenschappen, die de schadelijkheid bepalen voor de openbare gezondheid van het vuil van organischen oorsprong, dat in de steden wordt

voortgebracht," uitgebracht door de H.H. J. ZEEMAN, TH. W. ENGELMANN, TH. M. MAC GILLAVRY, J. W. GUNNING, W. KOSTER, A. C. OUDEMANS JR., W. F. R SURINGAR en J. PLACE. Kon. Akad. Versl. en Meded. Afd. Natuurk. 2de Reeks XI. 1877, p. 347—357.

1878. Bijdrage tot de kennis der kinamine. Kon. Akad. Versl. en Meded. Afd. Natuurk. 2de reeks, XII. 1878, p. 257—290. Archives Néerland. XIII. 1878, p. 356—388. Liebig's Annalen, Band 197, 1879, p. 48—69. Beiblätter der Annalen der Physik und Chemie III. 1879, p. 799—803.

1879. Bijdrage tot de kennis der konkinamine. Kon. Akad. Versl. en Meded. Afd. Natuurk. 2de reeks XIV. 1879, p. 360—388. Archives Néerland. XV. 1880, p 155—184. Liebig's Annalen, Band 209, 1881, p. 38—61. Beibl. d. Ann. d. Phys. u. Chem. IV. 1880, p. 617—618. Moniteur Scientifique XXIII. 1881, p. 767—773.

1881. Over de densiteit en den uitzettings-coëfficiënt van Diaethylamine. Kon. Akad. Versl. en Meded. Afd. Natuurkunde. 2de reeks XVII. 1881, p. 1—20. Archives Néerland. XVI. 1881, p. 453—472. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas. Tome I. 1882, p. 56—62.

Verslag over de mogelijkheid eener zelfontbranding van Lompen, in de vergadering van 26 November 1881 uitgebracht door de Heeren E. H. VON BAUMHAUER, J. W. GUNNING en A. C. OUDEMANS JR. Kon. Akad. Verslagen en Meded. Afd. Natuurk. 2de reeks XVII. 1881, p. 175—178.

1882. Sur les lois qui régissent la variation du pouvoir rotatoire spécifique des alcaloïdes sous l'influence des acides. Recueil des Trav. Chim. des P.-B. I. 1882, p. 18—40.

Over het soortelijk draaiingsvermogen van apocinchonine en hydrochloorapocinchonine onder den invloed

van zuren. Kon. Akad. Versl. en Meded. Afd. Natuurk. 2de reeks XVIII. 1883, p. 178—183. Archives Néerland. XVII. 1882, p. 391—416. Recueil des Trav. Chim. des P.-B. I. 1882, p. 173—185.

Over rhizopogonzuur. Kon. Akad. Versl. en Meded. Afd. Natuurk. 2de reeks XIX. 1883, p. 112—116. Archives Néerland. XVIII. 1883, p. 300—304. Recueil d. Trav. Chim. d. P.-B. II. 1883, p. 155—159.

Bijdrage tot de kennis van Kinovazuur, Kinovine en Kinoviet. Kon. Akad. Versl. en Meded. Afd. Natuurk. 2de reeks XIX. p. 117—136. Archives Néerland. XVIII, 1883, p. 305—324. Recueil des Trav. Chim. des P.-B. II. 1883, p. 160—178.

1884. Sur un sulfate ferrique cristallisé. Recueil d. Trav. Chim. des P.-B. III. 1884, p. 331—332.

1885. Over verband tusschen scheikundig karakter en soortelijk draaiingsvermogen. Kon. Akad. Versl. en Meded. Afd. Natuurk. 3de reeks I. p. 408—425. Recueil des Trav. Chim. des P.-B. IV. 1885, p. 166—179. Annales de l'Ecole Polytechn. de Delft III. 1887, p. 91—102.

Over de densiteit, den uitzettings-coëfficiënt en den brekingsaanwijzer van aethylaether. Kon. Akad. Versl. en Meded. Afd. Natuurk. 3de reeks I. 1885, p. 426—468. Recueil d. Trav. Chim. des P. B. IV. 1885, p. 269—284. Annales de l'Ecole Polytechn. de Delft III. 1887, p. 1—33.

1886. Over de ontleding van Kaliumchlorochromaat en Kaliumfluochromaat onder den invloed der warmte. Kon. Akad. Versl. en Meded. Afd. Natuurk. 3de reeks II. 1886, p. 426—432. Recueil d. Trav. Chim. des P.-B. V. 1866, p. 111—117.

1888—1890. Bijdrage tot de kennis van de Cupreïne. Eerste Gedeelte. Kon. Akad. Versl. en Meded. Afd. Natuurk. 3de reeks V. 1888, p. 408—433. Annales de l'Ecole Polytechn. de Delft IV. 1888, p. 149—167.

Recueil d. Trav. Chim. des P.-B. VIII. 1889, p. 147—172.

Tweede gedeelte. Kon. Akad. Verslagen en Meded. Afd. Natuurk. 3de reeks VIII. 1890, p. 14—27. Annales de l'Ecole Polytechn. de Delft VI. 1890, p. 72—82. Recueil d. Trav. Chim. des P.-B. IX. 1890, p. 171—183.

1890. Over verontreiniging van Banka-tin. Jaarboek van het Mijnwezen in Nederlandsch Oost-Indië. 1890. Technisch en administratief gedeelte I. p. XXIV—XXXVI.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

L'action des alcools sur les isoimides, [1])

PAR *M.* P. H. VAN DER MEULEN.

Les alcools transforment les isoimides ainsi que leurs chlorhydrates en éthers amidoïques; dans quelques cas ceux-ci se forment presque quantitativement.

Pour leur préparation on peut se servir du chlorhydrate brut, tel qu'on l'obtient par l'action du chlorure d'acétyle ou de l'oxychlorure de phosphore sur l'acide amidoïque correspondant. J'ai préparé de cette manière plusieurs éthers des acides camphoramiques, hémipinamiques et succinamiques, et aussi quelques éthers de leurs dérivés substitués dans le groupe AzH_2, sans trouver aucune différence avec les éthers correspondants préparés d'une autre manière.

La réaction suivante a lieu:

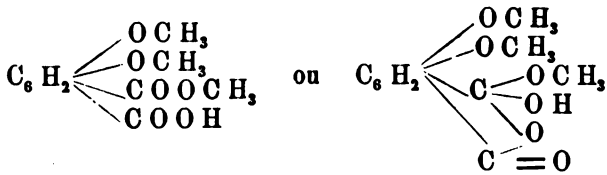
$$R\begin{matrix} C=Az.X \\ \diagup\!\!\!\!> O \\ C=O \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ OM \end{matrix} = R\begin{matrix} COAz\begin{matrix} H \\ X \end{matrix} \\ \diagdown \\ COOM \end{matrix}$$

Plus tard j'ai trouvé cependant que, dans quelques cas, il s'est formé des éthers dont la constitution diffère de celle des éthers normaux; je les appelle iso-éthers. Ainsi, en préparant l'éther méthylique de l'acide α-hémipinamique, j'ai obtenu un corps, ayant la composition d'un chlorhydrate de

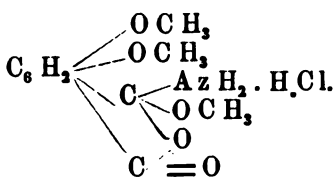
[1]) Voir ma thèse pour obtenir le grade de docteur ès sciences à l'université de Bâle. La Haye. M. Nyhoff. 1896.

l'éther α. Nous n'avons pas réussi à en isoler l'éther lui-même. Ce chlorhydrate est facilement soluble dans l'eau, les alcalis et les carbonates alcalins. En ajoutant à la solution aqueuse du chlorhydrate de l'azotite de potassium, de l'azote se dégage et un précipité se dépose, qui a la composition d'un mono-éther méthylique de l'acide hémipinique. Ses propriétés s'accordent avec celles du mono-éther α, préparé par M. Wegscheider [1]).

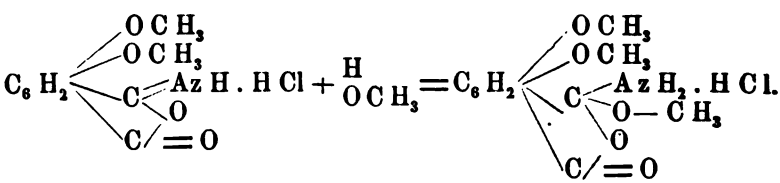
Par l'action de l'azotite de potassium s'est donc formé un éther de la constitution suivante:



C'est sur cette réaction surtout, ainsi que sur les propriétés basiques de l'iso-éther, que j'ai basé la constitution suivante pour le chlorhydrate



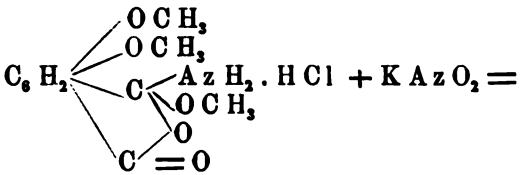
Ce chlorhydrate se forme par l'action de l'alcool méthylique sur le cblorhydrate de l'isoimide suivant l'équation suivante:



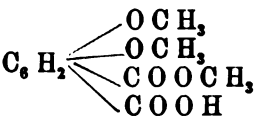
[1]) Monatshefte fuer Chemie III, 362; XVI, 93.

UNIVERSITY OF

Cette formule explique l'action de l'azotite de potassium, qui a lieu suivant l'équation



$$C_6H_2 \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ C \begin{cases} AzH_2 . HCl \\ OCH_3 \\ O \\ C = O \end{cases} \end{cases} + KAzO_2 =$$

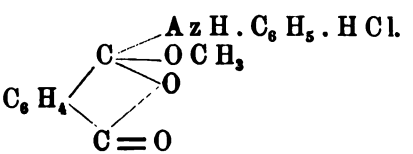


$$C_6H_2 \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ COOCH_3 \\ COOH \end{cases} + KCl + Az_2 + H_2O.$$

Nous avons obtenu encore un iso-éther de l'acide phtalphénylamique. Lorsqu'on traite le chlorhydrate de la phtalphénylisoimide avec de l'alcool méthylique absolu, il se forme en même temps que l'éther méthylique normal

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO . AzHC_6H_5 \\ COOCH_3 \end{matrix}$$

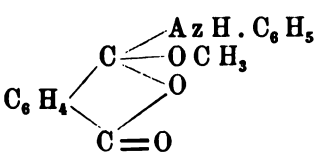
le chlorhydrate d'un corps isomère, dont les propriétés s'accordent sous plusieurs rapports avec celles du chlorhydrate de l'iso-éther méthylique de l'acide α-hémipinamique. C'est pour cette raison que je donne au chlorhydrate de l'iso-éther mentionné en premier lieu la formule



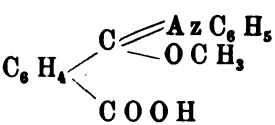
$$C_6H_4 \begin{cases} C \begin{cases} AzH . C_6H_5 . HCl. \\ OCH_3 \\ O \end{cases} \\ C = O \end{cases}$$

Traité avec de l'eau, le sel se décompose et l'iso-éther se sépare.

Il me semble impossible de décider dès à présent, laquelle des deux formules suivantes on doit donner à cet iso-éther:



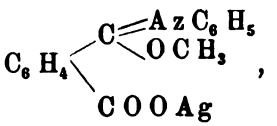
$$C_6H_4 \begin{cases} C \begin{cases} AzH . C_6H_5 \\ OCH_3 \\ O \end{cases} \\ C = O \end{cases}$$



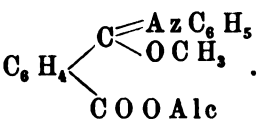
$$C_6H_4 \begin{cases} C \begin{cases} AzC_6H_5 \\ OCH_3 \end{cases} \\ COOH \end{cases} .$$

Il se peut aussi, que nous ayons affaire à un corps tautomérique.

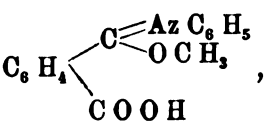
L'éther est soluble dans les acides dilués et aussi dans les alcalis et les carbonates alcalins. En ajoutant de l'azotate d'argent à la solution neutre de l'iso-éther dans l'ammoniaque, on obtient un sel d'argent de la formule $C_{15}H_{12}AzO_3Ag$; sa constitution est probablement



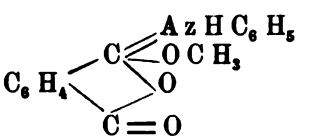
donc celle des sels alcalins sera



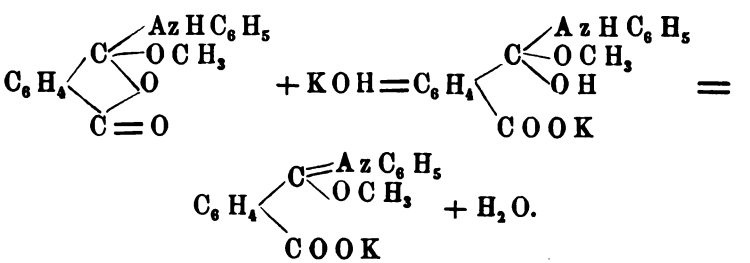
Il ne s'en suit pas nécessairement à ce qu'il me semble que l'éther isolé ait la constitution analogue



car un éther de la formule



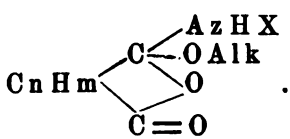
peut aussi facilement donner le sel mentionné tantôt:



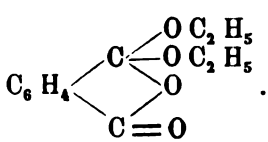
Des recherches ultérieures devront résoudre la question, pourquoi quelques isoimides forment avec de l'alcool les éthers normaux, tandis que d'autres forment les iso-éthers, et que d'autres encore se transforment en un mélange des deux catégories d'éthers.

Ainsi il est très remarquable que le chlorhydrate de l'α-hémipinisoimide forme, avec de l'alcool méthylique, le chlorhydrate très stable de l'iso-éther méthylique de l'acide α-hémipinamique, tandis que le chlorhydrate de la β-hémipinisoimide forme, avec le même alcool, l'éther méthylique normal de l'acide β-hémipinamique.

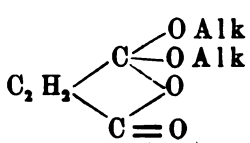
Dans la littérature on a fait mention, en quelques endroits, d'éthers dont la constitution montre quelque ressemblance avec mes iso-éthers de la formule



Ainsi M. Graebe (Ber. 16, 861) a obtenu deux tétrachlorophtalates isomères. A l'un de ces corps il donne la formule



Ensuite, suivant l'hypothése connue de M. Anschuetz (Ann. 239, 161) sur l'isomérie des acides fumarique et maléique, on doit attribuer aux éthers de ce dernier acide la formule



Mes iso-éthers sont cependant très solubles dans les alcalis et dans les carbonates alcalins, tandis que ce n'est point le cas avec les éthers tétrachlorophtaliques ni avec les éthers de l'acide maléique.

Enfin j'ai étudié la réaction qui s'accomplit en traitant les solutions alcooliques des acides suivants, contenant un groupe C A z, avec du gaz chlorhydrique.

a. Acide cyanolauronique $C_8H_{14}<\begin{matrix}CAz & \alpha \\ COOH & \beta\end{matrix}$ [1].

b. Acide (2) cyano- (3 . 4) diméthoxy- (1) benzoïque

$$C_6H_2<\begin{matrix}OCH_3 & (4) \\ OCH_3 & (3) \\ CAz & (2) \\ COOH & (1)\end{matrix}.$$

c. Acide (1) cyano- (3 . 4) diméthoxy- (2) benzoïque

$$C_6H_2<\begin{matrix}OCH_3 & (4) \\ OCH_3 & (3) \\ COOH & (2) \\ CAz & (1)\end{matrix}.$$

Dans cette réaction l'acide est éthérifié, tandis que le groupe C A z est transformé en $COAzH_2$.

Cette réaction peut s'expliquer de la manière suivante. M.M. Oddo et Leonardi [2]) ont montré, entre autres, que

---

[1]) M.M. Hoogewerff et Van Dorp ont eu l'obligeance de me communiquer, qu'on peut préparer l'éther éthylique de l'acide β-camphoramique en traitant l'acide dihydro-cyano-campholytique

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}COOH & (\alpha) \\ CAz & (\beta)\end{matrix},$$

dissous dans l'alcool éthylique absolu, avec un courant d'acide chlorhydrique.

[2]) Gazz. chim. Ital. XXVI, 405.

l'acide cyanolauronique, traité avec le gaz chlorhydrique en solution éthérique, se transforme en chlorhydrate de l'α-camphorisoimide:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CAz\\COOH\end{matrix} + HCl = C_8H_{14}<\begin{matrix}C<\begin{matrix}AzH.HCl\\O\end{matrix}\\C=O\end{matrix}.$$

Probablement, en traitant les acides dénommés par *a*, *b* et *c* avec du gaz chlorhydrique en solution alcoolique, la même réaction s'accomplit en premier lieu; des chlorhydrates d'isoimides seront formés qui, par l'action de l'alcool, donnent les éthers d'acides amidoïques.

Conformément à cette explication l'acide (2) cyano- (3.4) diméthoxy- (1) benzoïque donne le chlorhydrate de l'iso-éther méthylique de l'acide α-hémipinamique, tandis que les deux autres acides donnent les éthers normaux.

Passons maintenant à la description des éthers obtenus; j'y ajoute celle de quelques éthers préparés suivant des méthodes connues, afin de rendre cette étude plus complète.

Ether méthylique de l'acide α-camphoramique.

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}COAzH_2\ (\alpha)\\COOCH_3\ (\beta)\end{matrix}.$$

L'acide α-camphoramique [1]) ne s'éthérifie pas lorsqu'on

[1]) Qu'il nous soit permis de dire ici quelques mots sur la nomenclature de ces acides amidoïques. M. Wegscheider (Monatsh. f. Chemie XVI, p. 141) distingue comme α et β les mono-éthers isomères d'acides dicarboxylés dissymétriques; il nomme mono-éther α celui dont la conductibilité électrique est la plus petite. Pour désigner les acides amidoïques de ces acides dicarboxylés M. W. A. Noyes (American Chem. Journ. 16, p. 307; Berichte 27, p. 917) et nous (ce Recueil XIV, p. 252) nous avons de même employé les lettres α et β. Il était à prévoir, que la conductibilité électrique des acides α serait plus petite que celle des acides β (voir notre mémoire cité), et que nous serions par là d'accord avec M. Wegscheider. Quelques expériences de M. Van der Meulen (voir sa thèse) ont prouvé, que notre

dirige un courant d'acide chlorhydrique sec à travers la solution alcoolique et refroidie de l'acide. J'ai obtenu l'éther d'après les deux méthodes suivantes.

---

prévision était juste; il trouva pour les constantes K de quelques-uns de ces acides amidoïques les valeurs suivantes:

Acide	camphoramique	α	0.00084
»	»	β	0.00128
»	hémipinamique	α	0.068
»	»	β	0.37.

Quoique M. Van der Meulen ne considère pas ces expériences comme définitives, elles démontrent cependant suffisamment, que parmi les acides amidoïques α et β les premiers sont les plus faibles.

Dans les acides dicarboxylés, dont il est question ici, chaque groupe carboxyle a sa propre constante; donc, pour chacun de ces acides, le mono-éther et l'acide amidoïque avec les plus petites constantes doivent correspondre, ainsi que ceux avec les plus grandes constantes. M. Van der Meulen a prouvé ceci (voir le texte) pour le mono-éther méthylique α et l'acide amidoïque α de l'acide hémipinique. Il a transformé l'acide hémipinamique α $C_8H_8O_2 < \begin{matrix} CO.AzH_2 \\ COOH \end{matrix} \begin{matrix} (\alpha) \\ (\beta) \end{matrix}$ en mono-éther méthylique α $C_8H_8O_2 < \begin{matrix} COOCH_3 \\ COOH \end{matrix} \begin{matrix} (\alpha) \\ (\beta) \end{matrix}$.

M. M. Oddo et Leonardi (Gazz. Chim. Ital. 1896 I, p. 409) appellent au contraire acide camphoramique β notre acide camphoramique α; ils n'adoptent donc pas le principe de nomenclature statué le premier par M. Wegscheider qui, dans les dérivés isomères d'acides dicarboxylés dissymétriques, désigne par α ceux qui ont la conductibilité électrique la plus petite. Nous espérons, qu'ils voudront bien se décider à adopter la nomenclature de M. M. Wegscheider et Noyes et de nous, et cela pour éviter la plus grande confusion.

Remarquons encore que M. Noyes (l. c.), en traitant le sel de sodium du mono-éther méthylique α de l'acide camphorique avec de l'oxychlorure de phosphore et puis avec de l'ammoniaque, a obtenu l'éther méthylique d'un acide camphoramique. Les propriétés de cet éther sont celles de l'éther méthylique de l'acide camphoramique α. Or, c'est l'éther de l'acide amidoïque β qui aurait dû se former:

$$C_8H_{14} < \begin{matrix} COOCH_3 \\ COOH \end{matrix} \begin{matrix} (\alpha) \\ (\beta) \end{matrix} \longrightarrow C_8H_{14} < \begin{matrix} COOCH_3 \\ COCl \end{matrix} \begin{matrix} (\alpha) \\ (\beta) \end{matrix}$$
$$\longrightarrow C_8H_{14} < \begin{matrix} COOCH_3 \\ CO.AzH_2 \end{matrix} \begin{matrix} (\alpha) \\ (\beta) \end{matrix}.$$

Des recherches ultérieures devront éclaircir la cause de cette différence entre la théorie et l'expérience.

H. et v. D.

a. 3 gr. d'acide cyanolauronique (voir p. 328) sont dissous dans 15 gr. d'alcool méthylique; on dirige en refroidissant à travers cette solution un courant d'acide chlorhydrique jusqu'à saturation complète.

On évapore la solution en partie sur de l'acide sulfurique et sur de la potasse, puis on dilue le liquide avec de l'eau en excès. L'éther se précipite presque totalement en de belles aiguilles; le rendement s'élève à 2,5 gr. Le corps se fond à 152°—153°. L'éther peut être recristallisé dans le benzène et dans l'eau; dans le benzène il se dépose en prismes.

Il est très peu soluble dans l'éther éthylique anhydre.

0.3074 gr. donnèrent 0.6963 gr. CO_2 et 0.2533 gr. H_2O.
0.4036 gr., analysés d'après Dumas, donnèrent 23.5 C C d'azote à 19° et sous une pression de 762 m.m.

Trouvé	Calculé
C = 61.8	62.—
H = 9.2	8.9
Az = 6.7	6.6.

b. Le chlorhydrate de l'α-camphorisoimide se dissout très facilement dans l'alcool méthylique absolu. On dilue le liquide avec de l'eau et, après avoir ajouté un excès de soude diluée, on l'agite avec de l'éther éthylique; on sépare la couche éthérée, on distille la plus grande quantité du dissolvant et on évapore le résidu sur de l'acide sulfurique.

Par recristallisation dans le benzène l'éther fut purifié; il fond à 151°—152° [1]).

---

[1]) D'après la communication de M. M. Hoogewerff et Van Dorp on peut préparer l'éther éthylique en traitant le sel d'argent de l'acide α-camphoramique avec de l'iodure d'éthyle. Sans doute on pourra préparer l'éther méthylique de la même manière.

Il est probable que cet éther méthylique est identique à un éther préparé par M. Noyes. Celui-ci traita le sel de sodium de l'éther ortho-

Dans cette réaction d'autres produits se forment en même temps; ils doivent encore être examinés de plus près.

0.4086 gr., analysés d'après Dumas, donnèrent 23.75 C C d'azote à 15° et sous une pression de 745 m.m.

Trouvé	Calculé pour $C_8H_{14}<^{COAzH_2}_{COOCH_3}$
Az 6.7	6.6

Ether méthylique de l'acide α-camphorméthylamique. $C_8H_{14}<^{COAz^{H}_{CH_3}}_{COOCH_3}$ $^{(\alpha)}_{(\beta)}$.

De même que l'acide α-camphoramique, l'acide α-camphorméthylamique ne s'éthérifie pas en solution alcoolique par le gaz chlorhydrique.

On obtient l'éther en traitant l'α-camphorméthylisoimide [1]) (4 gr.) avec de l'alcool méthylique (± 15 gr.). L'isoimide se dissout aussitôt. On chauffe le liquide pendant quelques moments; on le fait évaporer ensuite sur de l'acide sulfurique. Après recristallisation du résidu dans le benzène et dans l'éther de pétrole le rendement s'élève à 1,6 gr. d'éther pur. Il fond de 135°—136°.

On peut aussi se servir du chlorhydrate de l'isoimide. On dissout le sel dans l'alcool méthylique absolu en refroidissant le mélange. Cette solution, qu'on dilue avec de l'éther éthylique, est agitée avec de la soude diluée. On évapore ensuite la solution éthérée, on dissout le résidu dans du benzène et on précipite avec de l'éther de pétrole. Le point de fusion se trouve de 135°—136°.

---

méthylique de l'acide camphorique avec de l'oxychlorure de phosphore et puis avec de l'ammoniaque. Le point de fusion de cet éther se trouve aussi de 152°—153° (Voir p. 330).

[1]) Ce Recueil XII, 12.

0.2316 gr. donnèrent 0.5409 gr. CO_2 et 0.2024 gr. H_2O.
0.3142 gr., analysés d'après Dumas, donnèrent 16.5 C. C. d'azote à 15° et sous une pression de 744 m.m.

Trouvé	Calculé
C = 63.7	63.4
H = 9.7	9.3
Az = 6.0	6.2

L'éther est facilement soluble dans l'alcool.

Ether méthylique de l'acide β-camphoramique.

$$C_8H_{14}\begin{cases} COOCH_3\ (\alpha) \\ COAzH_2\ (\beta) \end{cases}.$$

J'ai préparé cet éther de deux manières différentes.

a. L'acide β-camphoramique [1]) (5 gr.) fut dissous dans de l'alcool méthylique (25 gr.), et un courant d'acide chlorhydrique fut dirigé à travers cette solution jusqu'à saturation complète. Lorsqu'on évapore la solution sur de l'acide sulfurique et sur de la potasse, il reste un résidu huileux qui, en y ajoutant de l'eau, dépose l'éther méthylique de l'acide β-camphoramique en belles aiguilles.

Le rendement s'élève à environ 4 gr.

L'èther se fond de 138°—142° et se laisse facilement cristalliser sans décomposition dans l'eau. Il est très peu soluble dans l'éther éthylique anhydre. Il se saponifie facilement avec de la potasse diluée.

0.2297 gr. donnèrent 0.5196 gr. CO_2 et 0.1802 gr. H_2O.
0.2530 gr., analysés d'après Kjeldahl, saturèrent 11.87 C. C. $^1/_{10}$ N. H_2SO_4.

Trouvé	Calculé
C = 61.7	62.—
H = 8.7	8.9
Az = 6.6	6.6

---

[1]) Ce Recueil XIV, 265.

On obtient un chlorhydrate huileux de cet éther, en dirigeant un courant d'acide chlorhydrique sec à travers une solution méthylalcoolique de l'éther méthylique, et en évaporant la solution. Ce chlorhydrate est insoluble dans l'éther éthylique; dans un exsiccateur sur de l'acide sulfurique il perd son acide chlorhydrique et l'éther se dépose.

b. Cet éther s'obtient aussi en dissolvant le chlorhydrate de la β-camphorisoimide dans l'alcool méthylique absolu. Après avoir dilué le liquide avec de l'éther éthylique on ajoute de la soude diluée. On sépare la solution éthérique qu'on fait évaporer, et l'on dissout le résidu dans l'eau chaude. En refroidissant cette solution, l'éther se cristallise en aiguilles.

Ether éthylique de l'acide β-camphoramique.

$$C_8 H_{14} \begin{cases} COOC_2H_5 \ (\alpha) \\ COAzH_2 \ (\beta) \end{cases}.$$

La préparation de ce corps se fait de la même façon que celle de l'éther méthylique. Il fond à 94°. Dissous dans le benzène et précipité avec l'éther de pétrole, il se dépose en longues aiguilles perlées. Il est facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther éthylique. [1]).

0.2491 gr. donnèrent 0.577 gr. CO_2 et 0.212 gr. H_2O.
0.4125 gr., analysés d'après Dumas, donnèrent 21.5 C. C. d'azote à 7° et sous une pression de 752 m.m.

	Trouvé	Calculé
C	= 63.2	63.4
H	= 9.4	9.4
Az	= 6.3	6.3

[1]) Voir la note [1]) p. 328.

Ether méthylique de l'acide β-camphorméthylamique. $C_8H_{14}<\begin{matrix}COOCH_3\ (\alpha)\\ COAzH\\ CH_3\ (\beta)\end{matrix}$.

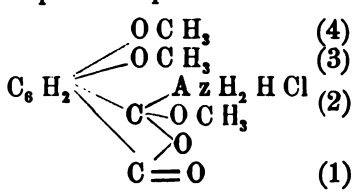
Pour obtenir cet éther on dissout l'acide β-camphorméthylamique anhydre [1]) dans cinq fois son poids d'alcool méthylique. On dirige à travers cette solution un courant de gaz chlorhydrique jusqu'à ce qu'elle soit saturée. Après avoir fait évaporer le liquide sur de l'acide sulfurique et sur de la potasse, on décompose le résidu huileux avec de l'eau. En traitant le liquide avec de l'éther éthylique on obtient, après évaporation, un résidu huileux qni, le plus souvent, devient lentement cristallin. Pour le purifier on le dissout dans le benzène et on le précipite avec de l'éther de pétrole.

L'éther se dépose facilement à l'état cristallin lorsqu'on y ajoute une petite quantité de la substance cristalline. Il est soluble dans l'éther, dans le benzène et dans le chloroforme. Il fond à 68°.

0.3056 gr. donnèrent 0.7077 gr. CO_2 et 0.2582 gr. H_2O.

Trouvé	Calculé
C = 63.2	63.4
H = 9.4	9.3

Chlorhydrate de l'iso-éther méthylique de l'acide α-hémipinamique.



Comme les acides camphoramique et camphorméthylamique α,

---

[1]) Ce Recueil XIV, 268.

l'acide α-hémipinamique ne se transforme pas en éther en solution alcoolique par l'action du gaz chlorhydrique; on obtient un chlorhydrate de l'acide.

Le chlorydrate de l'iso-éther peut être obtenu de la manière suivante (je n'ai pas encore réussi à isoler l'iso-éther lui-même):

a. On dissout le chlorhydrate de l'α-hémipinisoimide [1]) dans de l'alcool méthylique absolu, sous refroidissement. On dilue le liquide avec de l'éther éthylique anhydre. Le chlorhydrate de l'iso-éther se dépose à l'état cristallin. On le purifie en ajoutant de l'éther éthylique à la solution alcoolique. Il est facilement soluble dans l'eau, dans les alcalis caustiques et dans les carbonates alcalins. En laissant évaporer la solution aqueuse du chlorhydrate sur de l'acide sulfurique, le sel se dépose sans décomposition. Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque alcoolique à la solution alcoolique du chlorhydrate de l'iso-éther, il ne se forme pas de précipité de chlorure d'ammonium.

Dans la solution aqueuse bouillante du sel il y a formation d'acide hémipinique. Le chlorhydrate est stable à l'air. Il fond à environ 141°; aussitôt des bulles de gaz commencent à se dégager.

0.3127 gr. donnèrent 0.5436 gr. CO_2 et 0.1436 gr. H_2O.
0.3030 gr. donnèrent 0.1549 gr. Ag Cl.
0.2994 gr., analysés d'après Kjeldahl, saturèrent 10.95 C. C. $^1/_{10}$ N. H_2SO_4.

Trouvé	Calculé
C = 47.4	47.9
H = 5.1	5.1
Az = 5.1	5.1
Cl = 12.6	12.8

b. Le chlorhydrate de l'iso-éther peut être obtenu encore en dissolvant l'acide (2) cyano- (3. 4) diméthoxy- (1) benzoïque (2 gr.) [2]) dans l'alcool méthylique (20 gr.), et en dirigeant un courant de gaz chlorhydrique à travers ce

[1]) Ce Recueil XIV, 272. [1]) Ce Recueil XIV, 272.

liquide. L'acide se dissout presque totalement. Lorsq'on fait séjourner cette solution sur l'acide sulfurique, le chlorhydrate de l'iso-éther se cristallise en belles aiguilles fines. Quand on dilue le liquide avec de l'éther éthylique anhydre, le chlorhydrate se dépose à l'état cristallin.

0.3044 gr. donnèrent 0.1536 gr. Ag Cl.

	Trouvé	Calculé
Cl	12.5	12.8

Le chlorhydrate de cet iso-éther donne un chloraurate. Cet aurate se dépose peu à peu en tablettes jaunes, difficilement solubles, lorsqu'on ajoute du chlorure aurique à la solution aqueuse.

0.2443 gr., séchés sur de l'acide sulfurique, donnèrent 0.0832 gr. Au.

Trouvé	Calculé pour $C_6H_2(OCH_3)_2(OCH_3)(AzH_2.HCl)(C(OCH_3)(O)(C=O)) + AuCl_3$.
Au = 34.1	34.1

Par l'action de l'azotite de potassium le chlorhydrate de l'iso-éther se transforme en mono-éther α de l'acide hémipinique:

$$C_6H_2(OCH_3)_2(OCH_3)(AzH_2.HCl)(C(OCH_3)(O)(C=O)) + KAzO_2 = C_6H_2(OCH_3)_2(OCH_3)(COOCH_3)(COOH) + Az_2 + KCl + H_2O.$$

On dissout le chlorhydrate dans un peu d'eau et on ajoute lentement à cette solution une solution d'azotite de potassium diluée. Bientôt des bulles de gaz commencent à se dégager; en même temps des cristaux se déposent. On continue d'ajouter l'azotite jusqu'à ce qu'on n'observe plus de bulles de gaz. Puis on filtre et on recristallise les cristaux dans l'eau chaude. Le corps obtenu dans cette réaction a

la composition d'un éther monométhylique de l'acide hémipinique. Il contient une molécule d'eau de cristallisation, qu'il perd en chauffant. Sa solution aqueuse est colorée en jaune par le chlorure ferrique. Le point de fusion de l'éther anhydre se trouve à 120°—122°. Ces propriétés identifient le corps avec l'éther monométhylique α de l'acide hémipinique, obtenu suivant un autre chemin par M. Wegscheider [1]).

0.3548 gr. perdirent 0.0251 gr. H_2O à 80°.

Trouvé	Calculé
H_2O 7.1	7.—.

0.2754 gr., séchés à 80°, donnèrent 0.5535 gr. CO_2 et 0.1234 gr. H_2O.

Trouvé	Calculé pour $C_6H_2(OCH_3)_2(COOCH_3)(COOH)$
C = 54.8	55.—
H = 5.—	5.—

Ether méthylique de l'acide β-hémipinamique.

$$C_6H_2\begin{cases} OCH_3 & (4) \\ OCH_3 & (3) \\ COOCH_3 & (2) \\ COAzH_2 & (1) \end{cases}.$$

En solution alcoolique le gaz chlorhydrique transforme l'acide β-hémipinamique en hémipinimide. J'ai préparé l'éther méthylique de l'acide β-hémipinamique des deux manières suivantes.

a. On dissout le chlorhydrate de la β-hémipinisoimide [2]) dans de l'alcool méthylique absolu, en refroidissant le mélange. Bientôt l'éther méthylique se dépose en petits cristaux. En ajoutant un excès d'éther éthylique on précipite l'éther resté encore en solution. Recristallisé dans l'alcool, le corps fond de 173°—174° en se transformant en

---

[1]) l. c.

[2]) Ce Recueil XIV, 273—274.

imide hémipinique. Il est presque insoluble dans l'éther sec, très peu soluble dans le chloroforme. L'eau bouillante le transforme en imide.

0.3106 gr. donnèrent 0.6237 gr. CO_2 et 0.1518 gr. H_2O.
0.2997 gr., analysés d'après KJELDAHL, saturèrent 12.4 C.C. $^1/_{10}$ N. H_2SO_4.

Trouvé	Calculé
C = 54.8	55.2
H = 5.4	5.4
Az = 5.9	5.9.

b. On dissout l'acide (1) cyano- (3 . 4) diméthoxy- (2) benzoïque [1]) (2 gr.) dans l'alcool méthylique (15 gr.) et on dirige un courant de gaz chlorhydrique à travers cette solution. Quelquefois de l'hémipinimide se dépose pendant cette action. L'alcool étant saturé, on filtre l'imide et on dilue le filtratum avec de l'eau, sous refroidissement. L'éther méthylique se dépose. Recristallisé dans l'alcool, l'éther a un point de fusion de 173°—174°.

0.3065 gr., analysés d'après KJELDAHL, saturèrent 12.5 C. C. $^1/_{10}$ N. H_2SO_4.

Trouvé
5.7.

Ether éthylique de l'acide β-hémipinamique.

$$C_6H_2 \begin{cases} OCH_3 & (4) \\ OCH_3 & (3) \\ COOC_2H_5 & (2) \\ COAzH_2 & (1) \end{cases}.$$

Cet éther fut préparé en traitant le chlorhydrate de l'isoimide β avec de l'alcool éthylique. L'éther se fond à 180°—181° en se transformant en imide. Par le refroidissement d'une solution chaude alcoolique il se dépose en petits prismes. On peut le recristalliser à chaud dans l'eau; une action pro-

---

[1]) Ce Recueil XIV, 274.

longée de l'eau bouillante le transforme cependant tout-à-fait en imide. La solution aqueuse de l'éther est décomposée par une lessive diluée de carbonate de potassium. L'éther est très peu soluble dans l'éther éthylique anhydre et dans le chloroforme.

0.3003 gr. donnèrent 0.6226 gr. CO_2 et 0.1631 gr. H_2O.
0.2963 gr., analysés d'après KJELDAHL, saturèrent 11.6 C. C. $^1/_{10}$ N. H_2SO_4.

Trouvé	Calculé
C = 56.5	56.9
H = 6.—	5.9
Az = 5.5	5.5.

Ether méthylique de l'acide α-hémipinbenzylamique. C_6H_2 (OCH$_3$ (4), OCH$_3$ (3), COAz(H)C$_7$H$_7$ (2), COOCH$_3$ (1)).

Cet éther fut obtenu de la manière suivante. On dissout le chlorhydrate de l'α-hémipinbenzylisoimide [1]) dans l'alcool méthylique absolu, sous refroidissement. Il se dissout complètement. Puis on dilue le liquide avec de l'éther éthylique et avec de l'eau. La couche éthérique qui contient l'éther-sel est évaporée. On peut purifier le résidu en le recristallisant dans l'éther éthylique. On peut aussi l'obtenir à l'état pur en ajoutant à la solution éthérique du chlorure de calcium qui se combine avec l'éther-sel. On filtre et on décompose le corps avec de l'eau. L'éther méthylique fut ainsi tout de suite obtenu pur. Il fond de 96°—97°.

0.3066 gr. donnèrent 0.7329 gr. CO_2 et 0.1549 gr. H_2O.

Trouvé	Calculé
C = 65.2	65.7
H = 5.6	5.8.

---

[1]) Ce Recueil XV, 282.

Ether méthylique de l'acide β hémipinbenzylamique. C_6H_2 ⟨ OCH_3 (4), OCH_3 (3), $COOCH_3$ (2), $COAz\begin{matrix}H\\C_7H_7\end{matrix}$ (1).

La préparation de cet éther est analogue à celle de l'éther précédent; on traite le chlorhydrate de la β-hémipinbenzylisoimide [1]) avec de l'alcool méthylique absolu. Le rendement en éther brut s'élève à 60 p. 100 du poids de l'acide β-benzylamique employé.

On purifie l'éther en le dissolvant dans l'alcool et en le précipitant avec de l'eau. Il fond à 113°.

0.2404 gr. donnèrent 0.5771 gr. CO_2 et 0.1259 gr. H_2O.
0.3023 gr., analysés d'après KJELDAHL, saturèrent 8.85 C. C. $^1/_{10}$ N. H_2SO_4.

Trouvé	Calculé
C = 65.5	65.7
H = 5.8	5.8
Az = 4.1	4.3.

Ether méthylique de l'acide succinphénylamique. C_2H_4 ⟨ $COAz\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}$, $COOCH_3$.

Cet éther s'obtient de la manière suivante. On agite l'acide succinphénylamique (4 gr.) avec du chlorure d'acétyle (20 gr.); l'acide se dissout complètement après environ 30 minutes (température environ 16°). En diluant le liquide avec du sulfure de carbone, il se sépare un précipité huileux qu'on lave avec de l'éther éthylique anhydre après l'avoir séparé du sulfure de carbone. Puis on ajoute de l'alcool méthylique au mélange de l'huile et de l'éther éthylique sec; l'huile se dissout totalement, tandis que le liquide

---

[1]) Ce Recueil XV. 285.

s'échauffe quelque peu. On ajoute ensuite encore plus d'éther anhydre pour précipiter une petite quantité d'un corps que, jusqu'à présent, je n'ai pas encore examiné plus en détail. Après filtration on agite le liquide avec de l'eau; puis on sépare la couche éthérique et on distille la majeure partie de l'éther éthylique. L'éther méthylique de l'acide succinphénylamique se cristallise dans le résidu. On le purifie en le dissolvant dans de l'acétone et en diluant cette solution avec de l'eau. Le point de fusion se trouve de 91°—96°. 8 gr. d'acide succinphénylamique donnèrent 2.5 gr. d'éther brut.

0.2995 gr., séchés sur de l'acide sulfurique, donnèrent 0.6997 gr. CO_2 et 0.1671 gr. H_2O.

0.3003 gr., analysés d'après Kjeldahl, saturèrent 14.5 C. C. $^1/_{10}$ N. H_2SO_4.

Trouvé	Calculé
C = 63.7	63.8
H = 6.2	6.3
Az = 6.8	6.8.

Ether méthylique de l'acide succinbenzylamique. $C_2H_4 \begin{cases} COAz\begin{matrix}H\\C_7H_7\end{matrix} \\ COOCH_3 \end{cases}$.

La préparation de cet éther se fait de la même manière que celle de l'éther précédent.

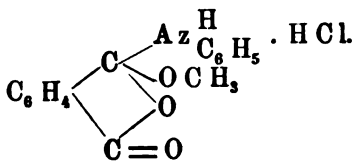
On purifie l'éther méthylique brut de l'acide succinbenzylamique en le dissolvant dans le benzène et en le précipitant par l'éther de pétrole. Il se dépose en aiguilles et fond de 61°—64°. Il est facilement soluble dans l'acétone, très soluble dans le benzène, dans le chloroforme et dans l'alcool; insoluble dans l'éther de pétrole et les carbonates alcalins.

0.2971 gr., séchés sur de l'acide sulfurique, donnèrent 0.7064 gr. CO_2 et 0.1768 gr. H_2O.

0.2987 gr., analysés d'après KJELDAHL, saturèrent 13.35 C. C. $^1/_{10}$ N. H_2SO_4.

Trouvé	Calculé
C = 64.8	65.2
H = 6.6	6.8
Az = 6.3	6.8.

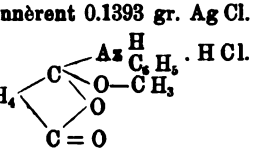
Chlorhydrate de l'iso-éther méthylique de l'acide phtalphénylamique.



Pour la préparation de ce chlorhydrate on chauffe l'acide phtalphénylamique (5 gr.) avec du chlorure d'acétyle (30 gr.) pendant 7 minutes dans un bain-marie de 60°. Après refroidissement on ajoute du sulfure de carbone sec et on sépare le chlorhydrate de la phtalphénylisoimide, qui se dépose. Puis on introduit le sel dans de l'alcool méthylique absolu, dans lequel il se dissout presque totalement. Pendant cette opération on refroidit le liquide. En diluant ensuite la solution avec de l'éther éthylique anhydre, le chlorhydrate de l'iso-éther se dépose en petits cristaux fins, tandis que l'éther normal reste dissous (voir plus loin).

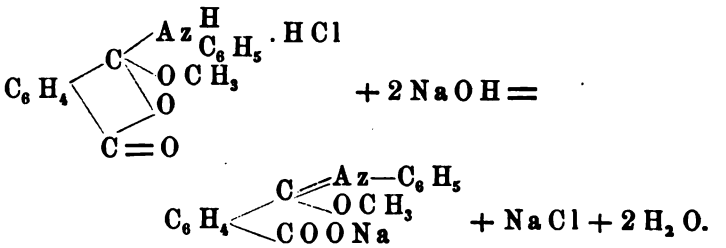
Le dosage de l'acide chlorhydrique dans le sel fut effectué en agitant celui-ci à froid avec de l'eau; l'acide se dissout et est dosé après filtration de la manière ordinaire.

0.2958 gr., séchés sur de l'acide sulfurique, donnèrent 0.1393 gr. Ag Cl.

Trouvé	Calculé pour 
Cl = 11.6	12.2.

La teneur du sel en acide chlorhydrique peut être déter-

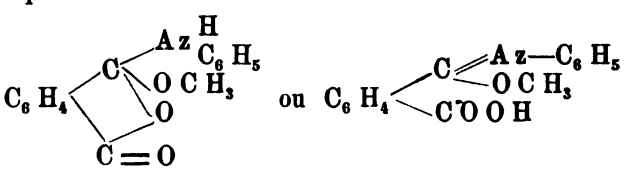
minée aussi en titrant avec de la soude caustique, quand on admet que la réaction suivante ait lieu:



0.2995 gr. saturèrent 19.75 C. C. $^1/_{10}$ N. NaOH.

Trouvé	Calculé
0.079 gr. NaOH	0.0824 gr. NaOH.

Iso-éther méthylique de l'acide phtalphénylamique.



L'eau décompose à froid le chlorhydrate en acide chlorhydriqne et en iso-éther. On purifie celui-ci en le dissolvant dans l'alcool et en le précipitant par l'eau.

0.2806 gr. donnèrent 0.7224 gr. CO_2 et 0.1246 gr. H_2O.
0.3030 gr., analysés d'après Kjeldahl, saturèrent 11.4 C. C. $^1/_{10}$ N. H_2SO_4.

Trouvé	Calculé
C = 70.2	70.6
H = 4.9	5.1
Az = 5.3	5.5.

L'iso-éther, purifié de la manière décrite, se décompose à environ 123° en se transformant en phénylimide. Il est presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, ainsi que dans les alcools méthylique et éthylique. Il se dissout aussi

dans l'acide chlorhydrique dilué; bientôt cependant le chlorhydrate de l'iso-éther se dépose. L'iso-éther se dissout de même dans les alcalis caustiques et dans les carbonates alcalins; en ajoutant de l'acide chlorhydrique, dont on évite cependant un excès, l'iso-éther se dépose de nouveau. Le point de décomposition de cet iso-éther se trouve de 117° à 118°, donc à quelques degrés plus bas, que celui de l'iso-éther, purifié par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'eau. En solution alcaline l'iso-éther est assez stable. Une dissolution dans de la soude caustique de 5 p. 100 peut être chauffée à l'ébullition pendant quelques minutes sans qu'ait lieu une décomposition appréciable.

L'eau bouillante décompose le chlorhydrate de l'iso-éther; ce qui reste indissous est de la phtaldiphényldiamide [1]), insoluble dans les dissolvants ordinaires et dans les alcalis dilués; elle se dissout à chaud dans le nitrobenzène, dont elle se dépose de nouveau par le refroidissement en fines aiguilles. En tube capillaire elle fond de 251°—252°, en se décomposant.

---

[1]) La phtaldiphényldiamide semble ne pas encore avoir été décrite. Nous l'avons préparée aussi de la manière suivante. Les isoimides se combinent très facilement avec les amines primaires (probablement aussi avec les bases secondaires) en formant des diamides substituées. La phtalphénylisoimide ne fait pas exception à cette règle, son chlorhydrate suspendu dans l'éther donne avec de l'aniline la phtaldiphényldiamide d'après la relation

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C=AzC_6H_5.HCl\\ >\\ C=O\end{matrix}\right. + 2\,C_6H_5AzH_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.AzH.C_6H_5\\ CO.AzH.C_6H_5\end{matrix}\right. + C_6H_5AzH_2.HCl.$$

Recristallisée dans le nitrobenzène la phtaldianilide fond de 251°—252°, comme celle qui est décrite dans le texte.

0.3006 gr., séchés à 85°, analysés d'après Kjeldahl, saturèrent 18.7 C.C. $^1/_{10}$ $N.H_2SO_4$.

Trouvé	Calculé
Az = 8.7	8.9.

0.2626 gr., séchés à 80°, donnèrent 0.7282 gr. CO_2 et 0.1224 gr. H_2O.
0.2983 gr., analysés d'après Kjeldahl, saturèrent 18.4 C. C. $^1/_{10}$ N. H_2SO_4.

Trouvé	Calculé pour $C_6H_4 \begin{cases} COAz \begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix} \\ COAz \begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix} \end{cases}$
C = 75.6	75.9
H = 5.2	5.1
Az = 8.6	8.9.

Sel d'argent de l'iso-éther. $C_6H_4 \begin{cases} C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagdown Az.C_6H_5 \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix} \\ COOAg \end{cases}$.

Nous avons obtenu ce sel en dissolvant l'iso-éther dans de l'ammoniaque diluée, et en ajoutant à cette solution qui doit être neutre au tournesol de l'azotate d'argent. On obtient un précipité amorphe assez stable à la lumière, devenant cristallin après quelque temps.

0.2991 gr., séchés à 80°, donnèrent 0.0884 gr. Ag.
0.3535 gr., analysés d'après Kjeldahl, saturèrent 9.35 C. C. $^1/_{10}$ N. H_2SO_4.

Trouvé	Calculé
Ag = 29.6	29.8
Az = 3.7	3.9.

En traitant ce sel avec de l'iodure de méthyle, on obtient une substance huileuse qui, après quelque temps, commence à cristalliser. Je n'ai pas encore réussi à l'obtenir à l'état pur; probablement c'est l'éther [1])

$$C_6H_4 \begin{cases} C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagdown AzC_6H_5 \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix} \\ COOCH_3 \end{cases}.$$

Après avoir traité le sel à chaud avec de la soude caustique

---

[1]) M.M. Anschuetz et Stiepel ont décrit le corps analogue

$$\begin{matrix} C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagdown AzC_6H_5 \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix} \\ | \\ COOCH_3 \end{matrix}$$

(Berichte 28, 61).

on obtient, en neutralisant avec de l'acide chlorhydrique, une substance, ayant toutes les propriétés de l'iso-éther méthylique de l'acide phtalphénylamique.

Ether normal méthylique de l'acide phtalphénylamique. $C_6H_4 < \begin{matrix} CO.AzC_6H_5 \\ COOCH_3 \end{matrix}$.

Le mélange d'alcool et d'éther éthylique, qui a déposé le chlorhydrate de l'iso-éther (voir p. 343), contient l'éther normal méthylique de l'acide phtalphénylamique. Après avoir agité la liqueur à plusieurs reprises avec de l'eau, on distille la majeure partie de l'éther éthylique. L'éther normal phtalphénylamique se dépose du résidu; on le lave avec de l'éther éthylique absolu, et on le purifie en le dissolvant à chaud dans le même dissolvant. Par le refroidissement il se dépose en aiguilles, dont le point de fusion en tube capillaire se trouve de 111°—113½°. De 15 gr. d'acide phtalphénylamique brut j'ai obtenu 3 gr. d'éther normal brut.

I. 0.2939 gr., séchés à 70°, donnèrent 0.7570 gr. CO_2 et 0.1330 gr. H_2O.
II. 0.2847 „ „ à 80°, „ 0.7345 gr. CO_2 et 0.1320 gr. H_2O.
I. 0.2758 „ „ „ 70°, et analysés d'après Kjeldahl, saturèrent 10.6 C. C. $^1/_{10}$ N. H_2SO_4.
II. 0.2977 gr., analysés d'après Kjeldahl, saturèrent 11.35 C. C. $^1/_{10}$ N. H_2SO_4.

	Trouvé I	Trouvé II	Calculé
C =	70.2	70.4	70.6
H =	5.—	5.2	5.1
Az =	5.4	5.3	5.5.

On obtient le même éther phtalphénylamique en traitant à froid pendant 24 heures environ en tube scellé le sel d'argent de l'acide phtalphénylamique avec son poids d'iodure de méthyle, dilué avec de l'éther éthylique. Pour isoler l'éther-sel on filtre et on évapore l'éther éthylique; le résidu

est purifié en le dissolvant dans de l'alcool méthylique et en ajoutant de l'eau. L'éther phtalphénylamique qui se dépose fond de 111°—112°. Les analyses N°. II, données plus haut, se rapportent à un éther préparé de cette manière.

L'éther normal est facilement soluble dans l'acétone, le benzène et l'éther éthylique ordinaire (contenant de l'alcool). Il est peu soluble dans la ligroïne, insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué; les carbonates alcalins le décomposent à froid en petite partie (probablemenl avec formation de phtalphénylimide); la soude caustique (de 5 p. 100) le dissout à chaud en le saponifiant; en ajoutant à la solution de l'acide chlorhydrique, l'acide phtalphénylamique se sépare.

L'alcool méthylique dissout assez facilement l'éther phtalphénylamique normal; par le refroidissement d'une solution concentrée un alcoolate se dépose en aiguilles qui, exposées à l'air ou en les chauffant, perdent deux molécules d'alcool. Pour ce dosage les cristaux furent séparés de leur alcool-mère, pressés entre des feuilles de papier buvard, pesés de de suite et chauffés à 80°.

0.4742 gr. d'alcoolate, séchés à 80°, perdirent 0.0930 gr. d'alcool méthylique.

Trouvé p. 100 d'alcool méthylique	Calculé p. 2 mol. d'alcool méthylique
19.6	20.1.

Amsterdam. *Laboratoire de M. van Dorp.*

La détermination du point de congélation du lait, comme moyen de découvrir et d'évaluer la dilution par l'eau,

PAR *M.* H. J. HAMBURGER.

En déterminant la tension osmotique d'humeurs animales sous des conditions physiologiques différentes [1]), je trouvai que l'abaissement du point de congélation du lait a une valeur à peu près constante. L'idée me vint, que ce fait pourrait peut-être permettre de découvrir la dilution du lait avec des quantités d'eau relativement petites. En effet, la méthode actuelle de la détermination du point de congélation est d'une exactitude, qui permet de trouver facilement des différences de $^1/_{200}$° C (méthode de BECKMANN).

L'abaissement du point de congélation ayant pour le lait une valeur de 0.56° environ, il en résulterait qu'on peut encore déceler une dilution de $\frac{0.005}{0.56} \times 100 = \pm 1$ p. 100 d'eau. Seulement avant tout, l'on doit se poser cette question: entre quelles limites physiologiques se meuvent les valeurs de l'abaissement du lait non falsifié?

Pour élucider cette question, j'ai fait une série d'expériences.

Dans ce but j'avais e. a. à ma disposition trois vaches bien nourries et en parfaite santé [2]).

---

[1]) Ce Recueil T. XIII, N°. 2, 1894.

[2]) Ces vaches appartenaient à l'école vétérinaire et étaient toutes nourries de la même manière; ces animaux sont numérotés 174, 195 et 197.

Je comparais pour chacun de ces animaux:

1°. l'abaissement du point de congélation du lait quand on commençait à les traire et à la fin;

2°. le lait du soir et du matin;

3°. le lait normal et le lait écrémé correspondant;

4°. enfin j'examinai jusqu'à quel degré la valeur moyenne de l'abaissement du point de congélation des échantillons du lait des trois vaches correspondait à l'abaissement du lait qu'on vendait dans la ville.

Je mentionnerai ici brièvement le résultat de ces expériences. Ailleurs les expériences seront décrites plus amplement, surtout aussi en rapport avec leur signification physiologique [1]).

Quant à la méthode, remarquons encore qu'on exécuta trois déterminations du point de congélation de chaque échantillon de lait, et que l'on prit la valeur moyenne de ces trois déterminations. Pour donner au lecteur une idée de l'exactitude, atteinte dans les expériences, je vais communiquer ici amplement les annotations concernant une série de recherches.

1. *Commencement et fin du trayage.*

	VACHE N°. 174.		Moyenne de l'abaissement du point de congélation.
27 décembre 1893	Obtenu au commencement du trayage	0.565 0.563	Δ = **0.563** 0.562
	» à la fin » »	0.566 0.564	Δ = **0.566** 0.568
	Obteuu au commencement du trayage	0.565 0.561	Δ = **0.558** 0.557
	» à la fin » »	0.561 0.570	Δ = **0.567** 0.568

[1]) Comp. un travail qui va paraître dans du Bois—Reymond's Archiv f. Physiol. 1897.

Le tableau suivant contient le résumé des résultats.

Numéro des vaches.	Abaissement du point de congélation du lait, obtenu au commencement du trayage.	Abaissement du point de congélation du lait, obtenu à la fin du trayage.	Dates.
N°. 174	0.563	0.565	27 décembre 1893.
N°. 195	0.556	0.562	
N°. 197	0.562	0.568	
N°. 174	0.558	0.567	28 décembre 1893
N°. 195	0.554	0.558	
N°. 197	0.551	0.556	

Il résulte de ces expériences, que l'abaissement du point de congélation du lait, obtenu à la fin de l'opération, est toujours un peu plus grand que celui qui est obtenu au commencement.

L'explication de ce fait est donnée ci-après.

2. *Comparaison du lait du soir et du matin.*

Pour chaque série d'expériences on employa une vache; le pis fut entièrement vidé dans un seau, le lait bien mélangé et ensuite on fit l'expérience.

Vaches.	Abaissement du point de congélation du *lait du matin.*	Abaissement du point de congélation du *lait du soir.*	Dates.
N°. 195	0.561	0.571	31 octobre 1893
	0.563	0.569	1 novembre »
	0.566	0.574	2 » »
	0.558	0.569	3 » »
N°. 197	—	0.562	9 » »
	0.562	0.569	10 » »
	0.559	—	11 » »
N°. 174	—	0.569	9 » »
	0.564	0.573	10 » »
	0.570	—	11 » »
N°. 245	—	0.569	9 » »
	0.556	0.562	10 » »
	0.558	—	11 » »

Ce tableau démontre que généralement, mais pas toujours cependant, le lait du soir possède une pression osmotique un peu plus grande que le lait du matin.

3. *Lait normal et lait écrémé.*

L'écrémage eut lieu au moyen d'une machine à centrifuger. Le lait, employé pour cette série d'expériences, provenait de trois laitiers de la ville, réputés honnêtes; il va sans dire, que chaque échantillon de ces trois espèces provenait de différentes vaches.

Origine du lait.	Abaissement du point de congélation du lait normal.	Abaissement du point de congélation du lait écrémé.	Dates.
de A	0.567	0.561	19 décembre 1893
de B	0.569	0.560	» » »
de C	0.566	0.559	» » »
de A	0.557	0.554	21 » »
de B	0.566	0.566	» » »
de C	0.560	0.557	» » »

Il est donc évident, que le lait normal possède un abaissement du point de congélation un peu plus grand que le lait écrémé.

Quelle en est la cause? La crême aurait-elle peut-être une tension osmotique plus grande que le lait écrémé? En effet c'est là le cas, comme il résulte du tableau suivant.

Lait écrémé.	Crème y correspondant.
0.561	0.588
0.565	0.591
0.556	0.574
0.559	0.579
0.560	0.583

Ce tableau explique également, pourquoi le lait, obtenu à la fin du trayage, possède un abaissement du point de congélation un peu plus petit que celui, qui est obtenu au commencement.

Comme on sait, le lait que l'on obtient le dernier est plus riche en crème que le premier.

4. *Valeur moyenne de l'abaissement du point de congélation de lait de vache de différents animaux.*

Je résume ici les différentes valeurs des abaissements du point de congélation, et en calcule la valeur moyenne.

Vache No. 174. $\frac{0.563 + 0.566}{2} = 0.564$; $\frac{0.558 + 0.567}{2} = 0.567$;
0.569; 0.564; 0.573; 0.570.
moyenne **0.568.**

Vache No. 195. $\frac{0.566 + 0.562}{2} = 0.559$; $\frac{0.554 + 0.558}{2} = 0.556$;
0.561; 0.571; 0.569; 0.566; 0.574;
0.558; 0.569.
moyenne **0.565.**

Vache No. 197. $\frac{0.562 + 0.568}{2} = 0.565$; $\frac{0.551 + 0.568}{2} = 0.559$;
0.562; 0.562; 0.569; 0.559.
moyenne **0.562.**

Vache No. 245. 0.569; 0.556; 0.562; 0.558.
moyenne **0.561.**

Lait acheté et mélangé d'animaux différents. 0.567; 0.569; 0.566; 0.557; 0.566; 0.560.
moyenne **0.564.**

moyenne générale $\Delta = 0.561$.

5. *Détermination quantitative de l'eau ajoutée.*

La méthode de détermination du point de congélation permet aussi la détermination quantitative de l'eau ajoutée; cela résulte des expériences suivantes.

	Abaissement du point de congélation observé.	Quantité d'eau ajoutée, calculée de l'abaissement du point de congélation du lait normal (colonne I) et des abaissements du point de congélation observés (colonne II).	Quantité d'eau ajoutée, calculée de la moyenne de l'abaissement du point de congélation de lait normal 0.561 et des abaissements du point de congélation observés (colonne II).
lait normal	0.558°		
„ „ + 5 p. 100 d'eau	0.532°	4.7 p. 100	5 p. 100
„ „ + 10 „ „	0.500°	10.5 „	10.9 „
„ „ + 15 „ „	0.476°	14.7 „	15.1 „
„ „ + 20 „ „	0.445°	20.5 „	20.7 „
„ „ + 25 „ „	0.413°	25.9 „	26.4 „

6. *Résumé et conclusion.*

Les expériences précédentes ont démontré:

1°. que la valeur moyenne de l'abaissement du point de congélation des échantillons de lait, examinés par moi, est de 0.561°.

2°. que l'abaissement du point de congélation le plus et le moins élevé est resp. de 0.574° et de 0.556°, c'est à dire qu'ils dévient 0.013° et 0.005° de la moyenne de l'abaissement du point de congélation. Ces différences correspondent à 2 p. 100 et 1 p. 100 de l'abaissement entier du point de congélation.

La moyenne de l'abaissement du point de congélation le plus et le moins élevé, indique une différence de 3 p. 100.

Il en résulte que, la méthode de l'abaissement du point

de congélation étant très exacte, une dilution avec 3 p. 100 d'eau peut déjà être découverte avec une parfaite certitude.

Toutefois l'on peut se demander si la valeur moyenne, établie ici, sera la même pour toutes les contrées; il n'y a qu'un grand nombre d'expériences qui puissent décider de cela.

L'on ne peut rien dire d'avance avec certitude, quoiqu'il faille reconnaître, qu'il y a des humeurs animales qui, chez la même espèce, montrent une composition assez constante; je cite le sang, la pression osmotique de sérum sanguin.

Toutefois, comme nous l'avons déjà dit, on ne peut se faire une opinion décisive que par de nombreuses expériences, instituées dans des contrées différentes, comme on l'a fait également pour les acides volatils de la graisse de beurre. Il me semble que la méthode vaille bien une élaboration exacte, non seulement parce que les expériences, décrites plus haut, ont donné un résultat fort satisfaisant, mais encore parce que la méthode en elle-même me semble rationnelle.

L'exécution n'exige que peu de temps. Si l'on dispose de glace — ce qui est le cas dans la plupart des fabriques de beurre, tandis que dans les villes l'on peut en avoir chez les pâtissiers à un prix modique — l'on peut examiner en une heure plusieurs échantillons de lait suspect. Afin de gagner du temps, l'on peut placer l'échantillon à examiner dans de l'eau frappée, avant de le mettre dans l'appareil de Beckmann. De cette manière on n'a qu'à attendre très peu de temps, pour que le liquide gèle dans l'appareil.

3°. que la méthode est non seulement appropriée à démontrer qualitativement la dilution par l'eau, mais elle permet aussi la détermination quantitative de l'eau ajoutée.

Recherches de phénylnitrométhane,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

(*Troisième communication*). [1])

A la fin de ma deuxième communication sur ce sujet j'ai mentionné que le méta-nitrophénylnitrométhane peut se présenter sous deux modifications, l'une jaune et l'autre blanche. La première est tellement instable qu'on ne réussit pas à l'isoler, parce que dans une solution diluée elle se transforme dans peu de minutes en son isomère blanc.

Il était bien naturel d'essayer si d'autres corps nitro peuvent aussi avoir deux modifications; j'annonçai donc (l. c.) des expériences dans cette direction. La modification du corps métanitro étant obtenue par l'addition d'un acide à son composé sodique, une première tentative fut faite avec le composé sodique du phénylnitrométhane lui-même. En effet, en y ajoutant de l'acide sulfurique dilué, j'obtins des cristaux qui se convertirent en quelques heures dans le phénylnitrométhane liquide. Ce fut déjà en octobre 1895 que je les montrai à M. LOBRY DE BRUYN. Cependant, des

---

[1]) Première comm. Ce Rec. XIII, 408; deuxième comm. Ce Rec. XIV, 121. — Une communication provisoire de ce qui suit a été donnée dans la séance du 30 Mai 1896 de l'Académie royale à Amsterdam.

occupations d'un ordre différent m'avaient empêché d'en faire une étude plus approfondie, lorsqu'au mois de mai 1896 M.M. Hantzsch et Schultze publièrent indépendamment (B. 29, 699), qu'ils avaient obtenu ces cristaux.

Des considérations théoriques (voir la 2e comm.) m'ont porté à supposer dans certaines combinaisons nitro le groupe Az—OH. Pour donner corps à cette supposition, j'ai traité le dérivé sodique du phénylnitrométhane avec le chlorure de benzoyle. Dans cette réaction il se forme de l'acide dibenzhydroxamique. Peu de jours après que j'eusse constaté ce fait un autre chimiste entravait mes recherches; cette fois ce fut M. Nef qui publia (B. 29, 1218) ses résultats sur l'action du chlorure de benzoyle sur le sodiumnitroéthane, et qui obtint aussi des dérivés d'acides hydroxamiques.

Ces résultats, obtenus par M. Nef et par moi semblent indiquer en effet la présence d'un groupe hydroxyle dans les corps nitro. Cependant, il reste un doute; c'est la possibilité qu'il y ait d'abord une décomposition du corps nitro sous formation d'hydroxylamine qui, par réaction secondaire, est convertie par les chlorures d'acides en acides hydroxamiques. Cette supposition semble d'autant plus légitime que le rendement des acides hydroxamiques ne fut pas théorique, ni dans les recherches de M. Nef, ni dans les miennes; aussi M. Kissel a-t-il obtenu l'acide dibenzhydroxamique dans la réaction du sodium-nitroéthane avec le chlorure de benzoyle. Pour la réfuter j'ai exécuté les réactions suivantes. D'une part j'ai fait agir le chlorure de l'acide para-nitrobenzoïque sur le Na-phénylnitrométhane, d'autre part le chlorure de benzoyle sur la combinaison sodique du para-nitrophénylnitrométhane $AzO_2 . C_6H_4 . CH_2AzO_2$. Les produits obtenus différaient; on peut en conclure que les chlorures d'acide attaquent primairement les combinaisons sodiques des corps nitro. Parce que les corps obtenus sont des dérivés hydroxamiques, cette réaction donne une preuve nouvelle de la présence du groupe ONa dans les combinaisons sodiques des corps nitro:

$$C_6H_5C\overset{H}{\underset{O}{=}}Az-O\boxed{Na+Cl}OC.C_6H_5 \rightarrow$$

$$C_6H_5.C\overset{H}{\underset{O}{=}}AzO.OC.C_6H_5 \text{ ou } C_6H_5C\begin{cases}=AzO.OCC_6H_5\\ OH\end{cases}$$

acide dibenzhydroxamique.

Comme produits principaux on obtient dans ces deux réactions des acides acylhydroxamiques. Voici le tableau :

I. *Action de* $Az\overset{1}{O_2}.C_6H_4.C\overset{4}{O}Cl$ *sur* $C_6H_5.CHNaAzO_2$:

1. $C_6H_5.C\begin{cases}=AzO.COC_6H_4AzO_2\\ OCOC_6H_4AzO_2\end{cases}$ acide dinitrodibenzoylbenzhydroxamique	produit principal point de fusion 187° sans décompositon
2. $C_6H_5.C\begin{cases}=AzO.COC_6H_4AzO_2\\ OH\end{cases}$ acide nitrobenzoylbenzhydroxamique	point de fusion 168° avec décomposition ;

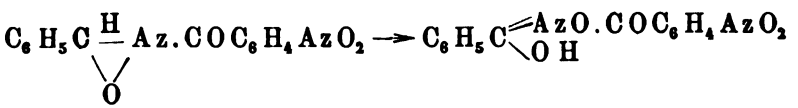
II. *Action de* $C_6H_5.COCl$ *sur* $Az\overset{1}{O_2}.C_6H_4.C\overset{4}{H}NaAzO_2$:

Ici il ne se forme qu'un produit hydroxamique

$AzO_2.C_6H_4.C\begin{cases}=AzOCOC_6H_5\\ OH\end{cases}$ acide benzoyl-nitrobenzhydroxamique	point de fusion 187° avec décomposition.

Les corps I, 2 et II montrent une particularité vis-à-vis des solutions caustiques. Mis en contact avec une de ces solutions, ils ne se dissolvent que très lentement à température ordinaire avec couleur jaune; entrés un solution on peut les précipiter avec un acide; fraîchement précipités ils se dissolvent aisément dans les alcalis; mais en laissant le précipité dans le liquide pendant quelques heures, il est devenu de nouveau difficilement soluble dans

les alcalis. On peut supposer que ce phénomène a sa cause dans le changement de place d'un atome d'hydrogène:



corps difficilement soluble dans les alcalis — corps facilement soluble dans les alcalis.

Voici les détails expérimentaux de cette recherche.

I. *Action du chlorure de benzoyle sur le Na-phénylnitrométhane.*

Des quantités de 1.4 gr. de phénylnitrométhane (1 mol.) furent dissoutes dans 10 cM³. d'alcool méthylique. On y ajouta 1 mol. de méthylate de soude, dissous dans le même alcool, puis 1 mol. de chlorure de benzoyle. On remarque sur le champ une réaction. Après quelque temps on verse le tout dans de l'eau froide, d'où se sépare une matière huileuse, qui se prend en masse après quelques heures. On la dissout dans l'alcool éthylique, auquel on ajoute de l'eau chaude jusqu'à ce que le liquide soit trouble. On obtient ainsi de belles aiguilles ayant un point de fusion de 161°. Le rendement n'est pas grand.

Dosage d'azote: Matière: 0.2055 gr.; 10.4 c.M³. de nitrogène, température 14°, press. bar. 765 m.M.

Combustion: Matière: 0.2040; H_2O: 0.0960; CO_2: 0.5220.

	Trouvé	Calc. p. $C_{14}H_{11}AzO_3$
C	69.8	69.7
H	5.2	4.5
Az	5.99	5.81

On a prouvé ainsi que cette matière $C_{14}H_{11}AzO_3$ n'était autre chose que de l'acide dibenzhydroxamique. Elle se dissout à température ordinaire dans une solution de potasse caustique $^1/_{10}$ normale; en y ajoutant immédiatement une quantité équivalente d'acide sulfurique, on obtient la substance inaltérée (point de fusion trouvé 161°). Mais en chauffant

une solution de 0.241 gr. (1 mol.) dans 10 c.M³. de potasse $^1/_{10}$ normale, il se sépare rapidement de la diphénylurée qui est caractérisée par son point de fusion, trouvé à 235°. Or, ces propriétés sont celles de l'acide dibenzhydroxamique.

Dans la littérature on trouve mentionné 153° comme point de fusion de cet acide. Je l'ai donc préparé en traitant l'hydroxylamine avec du chlorure de benzoyle; après purification convenable j'ai trouvé son point de fusion aussi à 161°.

II. *Action du chlorure de l'acide para-nitrobenzoïque sur le Na-phénylnitrométhane.*

Le Na-phénylnitrométhane fut obtenu par précipitation d'une solution méthylalcoolique de phénylnitrométhane avec une quantité équivalente de CH_3ONa, dissoute dans le même alcool. Le précipité fut séché d'abord sur une plaque poreuse, puis dans un exsiccateur jusqu'à poids constant. 7.3 gr. de cette combinaison sodique furent pulvérisés et introduits dans un flacon avec du benzène fraîchement distillé sur du sodium; enfin on y ajouta 8.5 gr. (la quantité équivalente) du chlorure de l'acide p-nitrobenzoïque. On remarque un dégagement de chaleur assez considérable; après quelque temps de repos, on termine la réaction par un échauffement de quelques minutes sur le bain-marie. Il s'est déposé du sel marin; après refroidissement complet on a obtenu une bouillie de cristaux. La liqueur-mère benzénique en fut séparée à la trompe, et la masse sur le filtre fut étendue sur un plaque poreuse afin que le benzène adhérent se volatilisât.

La liqueur-mère ne laisse, en s'évaporant, qu'une quantité minime des mêmes combinaisons qui se sont déjà déposées, mais aussi une matière huileuse qui n'est autre chose que du phénylnitrométhane régénéré.

Après dessiccation des cristaux mentionnés on les porte dans l'eau pour dissoudre le sel marin qui s'y trouve mêlé; on extrait en même temps une petite quantité de nitrobenzoate de soude, car la liqueur aqueuse donne un peu de l'acide correspondant (point de fus. trouvé 232°) en l'acidu-

lant avec de l'acide sulfurique. Le sel marin extrait, on retient une matière cristalline non homogène, comme l'indique son point de fusion. Pour être sûr d'abord que j'avais en effet entre les mains des dérivés hydroxamiques, j'ai chauffé 1 gr. de cette matière brute avec de l'acide chlorhydrique en tube scellé pendant 3 heures à 110°. Le contenu, une solution avec des cristaux, fut filtré. Le filtratum donnait les réactions de l'hydroxylamine; les cristaux étaient solubles dans de la soude diluée; ils furent distillés dans un courant de vapeur d'eau. Le résidu était de l'acide p-nitrobenzoïque, comme l'indiquait son point de fusion; ce qui passait, extrait avec de l'éther, donnait de l'acide benzoïque, caractérisé par sa propriété de sublimer et par son point de fusion. Je n'ai pas observé d'autres produits de réaction.

Il s'agissait alors de séparer les combinaisons du mélange de corps hydroxamiques. Probablement il s'était formé de l'acide dinitro-dibenzoylbenzhydroxamique non soluble, et de l'acide nitrobenzoylbenzhydroxamique soluble dans de l'alcali caustique dilué; j'ai employé celui-ci pour la séparation, après avoir fait maints efforts infructueux avec des dissolvants indifférents comme l'alcool, le benzène, etc. En effet la potasse caustique $^1/_{10}$ normale dissout partiellement la matière, quand on les met en contact pendant quelques heures. En précipitant avec de l'acide sulfurique dilué et en recristallisant le précipité deux fois dans du benzène (dans lequel il se dissout difficilement, même à l'ébullition), on obtient de fines aiguilles blanches, fondant avec décomposition à 168°. J'ai déjà mentionné la propriété intéressante de ce corps de se dissoudre aisément dans des lessives diluées quand il est fraîchement précipité, et de n'entrer en solution dans les alcalis que fort lentement dans le cas contraire, et alors en prenant une teinte jaune.

L'analyse montrait que ce corps a la composition de l'acide nitrobenzoylbenzhydroxamique

$$C_6H_5 . C \begin{cases} AzO . COC_6H_4AzO_2 \\ OH \end{cases}$$

et aussi bien ses propriétés déjà mentionnées que son mode de formation donnent le droit de le considérer comme tel.

Dosage d'azote: 0.1494 gr. donnèrent 12.8 c.M³. d'azote, temp. 10°, press. bar. 776 m.M.

Combustion: Matière: 0.1972; H_2O : 0.0612; CO_2 : 0.4236.

	Trouvé	Calc. p. $C_{14}H_{10}Az_2O_5$
C	58.6	58.74
H	3.5	3.49
Az	9.55	9.79

La lessive caustique, en agissant sur le produit brut de notre réaction, laisse cependant la plus grande partie indissoute; la purification de celle-ci est atteinte par des cristallisations dans du benzène, et un nouveau traitement avec de la potasse caustique diluée à température ordinaire [1]). Il se présente alors sous forme d'une poudre cristalline, à peu près blanche, ayant un point de fusion de 187°.

Dosage d'azote: 0.1602 gr. donnèrent 12.7 c.M³. d'azote à 13°, press. bar. 775 m.M.

Combustion: Matière: 0.1913; H_2O —; CO_2 0.3726.

	Trouvé	Calc. p. $C_6H_5.C\begin{cases}AzO.COC_6H_4AzO_2\\OCOC_6H_4AzO_2\end{cases}$
C	58.35	57.9
H	—	3.0
Az	9.55	9.65

En chauffant une petite quantité (0.2 gr.) de la combi-

---

[1]) Parce que, avant de nouvelles purifications, l'analyse de cette combinaison donnait un chiffre trop bas pour le carbone, je supposais qu'elle contenait une quantité considérable d'anhydride p-nitrobenzoïque $(AzO_2.C_6H_4.CO)_2O$, qui a 53 p. 100 de carbone. Pour la comparer avec la substance obtenue, l'anhydride, non encore connu, fut préparé de la manière ordinaire (action du chlorure sur le sel de soude); en effet il ressemblait beaucoup à l'autre corps et avait un point de fusion presque identique, c'est-à-dire de 186°. Le dosage d'azote donnait 8.87 p. 100 (0.2020 gr. de matière, 14.9 c.M³. d'azote, temp. 6°, press. bar. 750 m.M.), calculé 8.86 p. 100. Il fut purifié par des cristallisations dans du benzène. L'anhydride peut être bouilli pendant quelque temps avec de l'eau sans se décomposer; même il résiste quelque temps à température ordinaire à une lessive potassique $^1/_{10}$ normale, qui ne l'attaque que fort lentement.

naison dans un tube scellé avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle se décompose, et comme il était à prévoir, j'ai pu observer les acides benzoïque et p-nitrobenzoïque dans le produit de la réaction.

III. *Action du chlorure de benzoyle sur le K-p-nitrophénylnitrométhane.*

Le K-p-nitrophénylnitrométhane $AzO_2 . C_6H_4 . CHKAzO_2$ (voyez la 4e communication) fut séché à 105° pour le débarrasser de son eau de cristallisation, ensuite porté dans du benzène sec et additionné d'une quantité équimoléculaire de chlorure de benzoyle. Parce que à froid la couleur rouge du sel de potasse ne disparaissait que fort lentement, la réaction fut activée par chauffage sur le bain-marie. Il se forma une masse blanche dans le benzène. Après quelque temps ce précipité fut séparé à la trompe de la liqueur benzénique. Celle-ci laissait après évaporation un sirop brunâtre, sentant encore le chlorure de benzoyle. On peut en extraire avec une lessive caustique du p-nitrophénylnitrométhane non attaqué; pour le reste je n'ai pas réussi à en isoler une matière cristallisable.

Le précipité que je viens de mentionner fut séché, lavé à l'eau pour y dissoudre le KCl, puis recristallisé dans l'acide acétique glacial; il se déposa en belles plaques d'un point de fusion de 187°; à cette même température la combinaison se décompose avec effervescence et en laissant un résidu jaune.

Dosages d'azote: I. 0.1758 gr. de matière; 14.5 c.M.³ d'azote à 13°, press. bar. 775 m.M.
II. 0.1715 gr. de matière; 15.1 c.M.³ d'azote à 15°, press. bar. 754 m.M.

	Trouvé		Calc. p. $AzO_2 . C_6H_4 . C \begin{matrix} AzO \\ OH \end{matrix} . COC_6H_5$
Az	I. 9.9	II. 10.2	9.79.

En chauffant la combinaison dans un tube scellé pendant 3 heures de 150°—160° avec de l'acide chlorhydrique

concentré, il y eut décomposition totale en hydroxylamine, acide benzoïque et acide p-nitrobenzoïque.

L'intéressante réaction avec la potasse caustique a déjà été mentionnée plus haut. Il faut encore ajouter, que la substance brute semble contenir la modification soluble et insoluble, comme on peut déduire de l'expérience suivante: le produit brut fut traité à froid avec une solution de KOH décinormale pendant plusieurs heures, puis pendant un temps plus court avec une lessive normale. Ce qui restait insoluble fut cristallisé dans l'acide acétique glacial; point de fusion 187°; dosage d'azote: 9.9 p. 100. Ce qui était entré en solution fut précipité avec de l'acide sulfurique dilué; fraîchement précipité le produit se dissout aisément dans les alcalis, mais quand il est recristallisé dans l'acide acétique glacial il a aussi le point de fusion de 187° et ne se dissout, comme l'autre, que fort lentement dans les alcalis [dosage d'azote 10.2 p. 100].

Dans cette recherche j'ai eu l'aide habile et dévouée de mon préparateur M. J. Boëseken; en outre il a exécuté la plupart des analyses.

Groningue.

Laboratoire de l'Université.

Recherches sur le phénylnitrométhane,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

(*Quatrième communication*).

Sur les trois dérivés nitrés du phénylnitrométhane.

Dans la deuxième communication sur ce sujet (Ce Recueil T. 14, 123) j'ai décrit l'action de l'acide nitrique, p. s. 1.5, sur le phénylnitrométhane. Comme produit principal, se formait le composé métanitro $C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} Az\,O_2 & 3 \\ C\,H_2\,Az\,O_2 & 1' \end{matrix} \right.$ tandis que j'ai pu prouver que ses deux isomères sont formés, sans réussir cependant à les obtenir à un état pur.

Parce que j'avais besoin du paranitrophénylnitrométhane dans la recherche décrite ci-devant (p. 356), j'ai un peu plus étudié ses propriétés, et j'ai cru utile de préparer aussi l'isomère orthonitro, afin de pouvoir comparer les propriétés de ces trois combinaisons.

Paranitrophénylnitrométhane $C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} C\,H_2\,Az\,O_2 & 1 \\ Az\,O_2 & 4 \end{matrix} \right.$.

On ne peut obtenir cette combinaison, comme le phénylnitrométhane lui-même, par l'action du chlorure de benzyle nitré sur le nitrite d'argent [1]); il faut employer l'iodure; voici le mode opératoire. Le p-nitrobenzyliodure est introduit dans un ballon avec une telle quantité d'éther, qu'il se dissout à l'ébullition de ce liquide. On ajoute alors la quantité calculée de nitrite d'argent, et on fait bouillir à un réfrigérant ascendant pendant une journée. En refroidissant, une quantité considérable d'iodure se sépare. On décante la solution, on enlève avec de la soude caustique diluée le p-nitrophénylnitrométhane,

---

[1]) Ce Rec. T. 13, 403.

et on le précipite avec de l'acide sulfurique dilué. La liqueur-mère éthérique est séchée sur du chlorure de calcium et versée de nouveau dans le ballon. On poursuit alors de nouveau son échauffement pendant une journée, et l'on répète ces opérations aussi longtemps que la soude extrait encore le nitrométhane substitué. Cette opération peut durer plus d'une semaine.

La combinaison précipitée avec l'acide sulfurique est lavée avec de l'eau et cristallisée dans l'alcool; après deux reprises de cette opération on l'obtient en beaux cristaux plats, luisants, d'un point de fusion de 90° et à peu près blancs.

Combustion. Matière: 0.2187; H_2O 0.0692; CO_2 0.3718.
Dosage d'azote. Matière: 0.1138 gr.; azote 15.0 cM³., temp. 11°, press. bar. 742 mM.

	Trouvé	Calc. p. $AzO_2 . C_6H_4 . CH_2AzO_2$
C	46.4	46.2
H	3.5	3.3
Az	15.4	15.4

Ce qui est caractéristique pour cette combinaison, c'est son sel de potasse; on le prépare en dissolvant le composé nitro dans peu d'alcool méthylique à chaud, et en y ajoutant la quantité calculée d'un lessive aqueuse concentrée de potasse caustique. Le sel potassique ne tarde pas à se séparer presque quantitativement en de très beaux petits cristaux rouges, luisants. Ils ont la composition

$$AzO_2 . C_6H_4 . CHKAzO_2 + 2H_2O.$$

Analyse:

I. 0.2438 gr. de matière donnèrent 0.0815 gr. K_2SO_4 ou 0.03659 K.
II. 0.2500 „ „ „ furent dissoutes dans de l'eau; on ajouta de l'acide chlorhydrique, on filtra du corps nitro, et on évapora le filtratum à sec; ce résidu de KCl fut dosé en titrant suivant la méthode Mohr. Employé 10.05 cM³. d'une solution déci-normale d'argent.
III. 0.2500 gr. de matière perdirent en poids 0.0337 gr. en séchant à 105°.

	Trouvé	Calculé p. $AzO_2 . C_6H_4 . CHKAzO_2 + 2H_2O$
K	I 15.8; II 15.6	15.3
H_2O	13.6	14.06

Après perte de son eau cristallisation, la matière prend une teinte beaucoup plus foncée.

Orthonitrophénylnitrométhane $C_6 H_4 \begin{cases} C H_2 Az O_2 & 1 \\ Az O_2 & 2 \end{cases}$.

Pour le préparer il faut d'abord se procurer de l'orthonitrobenzyliodure pur, ce qui n'est pas chose facile. J'y ai réussi de la manière suivante. Du chlorure de benzyle fut introduit dans de l'acide nitrique fumant à une température de 20°—30°, jusqu'à ce que l'acide prît une couleur foncée persistante. En le versant dans de l'eau il se sépare une huile qui bientôt se change en une bouillie épaisse de cristaux. Après lavage on décante l'eau autant que possible, et on essore à la trompe. Les cristaux sont le chlorure de benzyle paranitré presque pur. Le filtratum est une huile jaune et de l'eau, qu'on sépare au moyen d'un entonnoir à robinet. Cette huile, en y introduisant un cristal de l'orthonitrochlorure de benzyle, dépose, à basse température, d'abord une cristallisation de ce même corps, qu'on sépare du liquide aussitôt qu'on s'aperçoit, que les fines aiguilles du composé paranitré se déposent sur les gros cristaux. Quoique le rendement soit assez faible, on obtient cependant ainsi assez vite un produit tout à fait pur après une nouvelle cristallisation dans l'alcool méthylique.

Par ébullition en solution alcoolique avec l'iodure de potassium l'orthonitrochlorure fut changé en iodure; celui-ci fut encore recristallisé deux fois dans l'alcool et avait alors un point de fusion parfaitement net à 74°. Enfin cet iodure pur fut dissous dans de l'éther, on ajouta la quantité calculée de nitrite d'argent et on chauffa sur le bain-marie pendant environ huit heures. L'orthonitrophénylnitrométhane, formé avec bon rendement, est extrait de la solution éthérique par une lessive diluée de soude, et précipité avec de l'acide sulfurique dilué; on obtient d'abord une huile qui cependant se prend bientôt en masse. On recristallise la substance dans l'alcool; après deux ou trois cristallisations elle se présente sous forme de prismes plats presque blancs et d'un éclat mat. Ils ont un point de fusion de 72°.

Le sel de potassium s'obtient en ajoutant la quantité

calculée d'une forte lessive potassique à la solution méthyl-alcoolique du corps nitro, et ensuite de l'éther. Ce sont des aiguilles luisantes d'un beau rouge alizarine. Ce sel a la composition $AzO_2 . C_6H_4 . CHKAzO_2 + H_2O$.

Analyse:

0.2769 gr. perdirent 0.0227 gr. à la température de 105°.

Dans le résidu la potasse fut dosée selon la méthode décrite sous II ci-dessus. On employa 11.3 c.M³. d'une solution argentique décinormale.

	Trouvé	Calc. p. $AzO_2 . C_6H_4 . CHKAzO_2 + H_2O$
H_2O	8.2	7.5
K	16.0	16.4

M. Hantzsch a pu isoler le p-bromophénylnitrométhane dans sa modification iso (B. 29, 2253), quoique ce corps soit fort instable. Les modifications iso des trois nitrophénylnitrométhanes, de couleur jaune, sont tellement instables, qu'elles existent dans une solution aqueuse seulement pendant quelques secondes. Seulement le corps ortho peut exister plus longtemps dans une solution extrêmement diluée. Voici comment j'ai opéré; 1 molécule en mgr. du sel potassique ou sodique fut dissoute dans 50 c.M³. d'eau. On y versait en une fois 50 c.M³. d'un acide sulfurique $^1/_{50}$ normal aeq.; le temps fut mesuré dans lequel la couleur jaune disparut, et après lequel il se formait un précipité.

Combinaison paranitro: après 32 secondes la liqueur se troublait par séparation de la combinaison normale; cependant la liqueur était encore très jaune, même après 5 minutes; seulement après environ 15 minutes toute coloration avait disparu.

Combinaison métanitro: après 55 secondes la liqueur se troublait; en même temps la colo-

ration diminuait beaucoup. Cependant elle persistait encore pendant plusieurs heures.

Combinaison orthonitro: après 15 secondes la liqueur se troublait; après environ 1 minute la coloration avait disparu.

Dans le petit tableau ci-dessous je réunis quelques propriétés des trois nitrophénylnitrométhanes.

	ortho	méta	para
Mode de préparation	de l'iodure correspondant	nitration du phénylnitrométhane	de l'iodure correspondant
point de fusion	72°	94°	90°
sel potassique cristallisé avec	1 H_2O	0 H_2O	2 H_2O

Dans cette recherche encore M. Boëseken m'a rendu des services réels.

Groningue.

Laboratoire de l'Université.

EXTRAITS.

Palladium et hydrogène,

PAR *M.* C. HOITSEMA [1]).

Les résultats des expériences sur l'hydrure de palladium de M.M. TROOST et HAUTEFEUILLE faisaient présumer à M. BAKHUIS ROOZEBOOM que notre connaissance de l'action de l'hydrogène sur le palladium laissait encore beaucoup à désirer. Le travail de M. HOITSEMA contient tant les résultats des expériences sur ce sujet de M. BAKHUIS ROOZEBOOM, que ceux de l'auteur. Celui-ci commence par donner une déduction théorique de M. BAKHUIS ROOZEBOOM sur l'équilibre entre un corps solide et le gaz absorbé, donnant lieu, soit à la formation d'une ou de plusieurs combinaisons, soit à celle de solutions solides; il prend pour base la loi des phases de M. GIBBS (voir plus loin). La deuxième partie contient un aperçu historique des expériences de GRAHAM, ainsi que de celles de M.M. TROOST et HAUTEFEUILLE sur l'hydrure de palladium Pd_2H (qui est encore capable d'absorber de l'hydrogène d'après ces deux savants).

L'auteur donne ensuite une description détaillée du chemin suivi par lui pour se procurer du palladium pur, et de l'appareil, lui ayant servi dans ses recherches.

---

[1]) Zeitschrift f. phys. Chem. XVII, p. 1 (1895).

Il part de quantités de palladium et d'hydrogène connues, et il détermine la pression à des températures différentes pour une quantité connue d'hydrogène absorbé. Le palladium étant très divisé, sous forme de noir de palladium, fut d'abord chargé d'hydrogène et déchargé, et ensuite pesé. Un gazomètre en verre contenait l'hydrogène; il était en communication avec un réservoir rempli de mercure (communiquant avec l'air atmosphérique), ce qui permettait de faire changer le volume du gaz à volonté. Le volume du gazomètre étant connu (et en tenant en considération pression et température), on pouvait laisser échapper (par un robinet) une quantité connue d'hydrogène. Le gazomètre à hydrogène communiquait par un tube (muni d'un robinet, voir ci-dessus) avec le réservoir contenant le palladium (en quantité connue), qui à son tour était en communication avec un manomètre (le réservoir avec le palladium étant chauffé dans un bain de glycérine).

La quantité d'hydrogène absorbée est donnée par la différence de la quantité d'hydrogène introduite (on avait d'abord fait le vide dans l'appareil avec la pompe à mercure), et celle qui reste (après absorption), cette dernière quantité pouvant être calculée (parce qu'on connaît le volume des diverses parties de l'appareil et celui du palladium, et encore température et pression).

L'auteur fit plusieurs séries de déterminations, à des températures différentes, en variant la quantité d'hydrogène; et cela avec une même quantité de palladium. Les résultats se trouvent réunis dans une table; les valeurs les plus essentielles en sont: la quantité d'hydrogène absorbée, calculée sur le poids d'un atome de palladium (soit Pd = 106.5 gr.), et la pression en m.m. de mercure (réduite à 0°). A l'aide de ces données l'auteur a construit des courbes de pression, chaque courbe répondant à une température connue (étant par conséquent isothermique), et cela en prenant la quantité d'hydrogène absorbée pour abscisse,

et la pression pour ordonnée. Les courbes vont de 50° à 200°. L'auteur y joint aussi quelques courbes, résultant des expériences de M. Bakhuis Roozeboom (voir plus tard).

L'auteur fit quelques séries d'observations de 230°—250° (dans un autre appareil, différant un peu du premier en vue du but proposé); avec ces données il a construit une autre série de courbes. Il expérimenta en outre avec du palladium en feuilles, en se servant d'un appareil analogue au premier, notamment à 100° (il fallait dans ces circonstances plus de temps, afin d'atteindre l'état d'équilibre, ce qui n'aura pas été sans influence sur les résultats).

L'auteur décrit aussi l'appareil dont se servait M. Bakhuis Roozeboom et il fait communication de ses résultats. Il les discute ensuite en détail par rapport avec la théorie, donnée d'abord dans ce mémoire; et il arrive à une conclusion, concernant surtout la forme des courbes.

D'après l'auteur les courbes entre 0° et 190° contiennent trois parties. La première est ascendante; peu à peu la courbe devient presque horizontale (surtout pour du palladium en feuilles ou spongieux, et pour des températures basses), pour devenir ascendante de nouveau, quand la quantité de l'hydrogène absorbé augmente. A des températures élevées les trois parties sont moins développées. Suivant l'auteur ces résultats ne sauraient être interprétés en adoptant l'existence d'un seul hydrure de palladium, mais seulement (du reste avec restriction), quand deux hydrures (solides) se forment, ne se mélangeant pas. D'autre part, la forme caractéristique des courbes d'absorption du palladium se distingue de celle observée dans d'autres cas analogues, bien que l'impression totale des premières courbes serait celle d'une absorption continue.

En général on peut distinguer, d'après l'auteur, deux catégories de cas divers qui peuvent se présenter (en excluant une pression exercée par le corps solide):

A il y a formation d'une combinaison;
B il n'y a pas formation d'une combinaison.

A comprend trois cas divers:

a. la combinaison se forme directement (1);

b. la formation dépend de la présence d'une certaine quantité de gaz absorbé, celle-ci variant avec la température (2);

c. une combinaison se forme et de même des solutions solides (3).

B comprend les deux cas suivants:

a. le gaz donne lieu à une solution solide;

b. il y a formation de plus d'une solution solide, la concentration étant fonction de la température (4).

L'auteur donne des figures schématiques (voir la partie théorique) des cas 1, 2, 3 et 4; et d'après lui le caractère général des courbes pour les deux corps en question fait penser aux cas 2 et 4.

Quant à ce sujet, et à d'autres, traités dans le mémoire (p. e. l'emploi des courbes (p, c) au lieu des courbes (p, t) ou (c, t)), on renvoie au mémoire original.

E. M.

Sur le dédoublement de l'acide racémique et du racémate de Scacchi,

PAR *M.M.* J. H. VAN 'T HOFF, H. GOLDSCHMIDT ET W. P. JORISSEN.[1])

Une étude du sel de SCACCHI, dans le sens indiqué, avait déjà été entreprise par M.M. VAN 'T HOFF et VAN DEVENTER [2]);

[1]) Zeitschrift f. phys. Chem. XVII, p. 49 (1895). [2]) l. c. I, p. 173.

le mémoire en question en est la suite. On s'occupe des sels suivants:

(*a*) le racémate de sodium et d'ammonium (sel de Scacchi):

$$(Na.AzH_4.C_4H_4O_6.H_2O)_2;$$

(*b*) le tartrate droit de sodium et d'ammonium:

$$Na.AzH_4.C_4H_4O_6.4H_2O;$$

(*c*) le tartrate gauche de sodium et d'ammonium:

$$Na.AzH_4.C_4H_4O_6.4H_2O;$$

(*d*) le racémate de sodium:

$$(Na_2.C_4H_4O_6)_2;$$

(*e*) le racémate d'ammonium:

$$[(AzH_4)_2.C_4H_4O_6]_2.$$

Pour un mélange des sels $b + c$ et a, on avait cru d'abord pouvoir regarder la température de 27° comme répondant au point de transition. Mais des recherches poursuivies firent connaître la réaction suivante (soit la transformation du sel a dans les sels $d + e$), se présentant à une température plus élevée:

$$2[Na.AzH_4.C_4H_4O_6.H_2O]_2 =$$
$$(Na_2.C_4H_4O_6)_2 + ((AzH_4)_2.C_4H_4O_6)_2 + 4H_2O,$$

et aboutissant par conséquent à un second point de transition. On trouva pour celui-ci, avec le dilatomètre, la température de 35.5°—37.2°. On obtint le même résultat après addition der sels $d + e$ au sel a, ce qui peut servir de contrôle pour la dite réaction (car celle ci n'ayant pas lieu, la présence de ces sels aurait dû influencer le résultat acquis). La détermination du point de transition avec le dilatomètre étant cependant difficile, vu la lenteur extrême de la réaction, on se servit plus tard du tensimètre de Bremer-Frowein, modifié pour le but proposé. On plaça les deux tiges directement l'une à côté de l'autre, et on écarta l'influence d'un peu d'air (difficile à éloigner), du moins

pour la plus grande partie, en le divisant entre les deux compartiments de l'appareil (placé alors horizontalement).

Il y avait encore à compter avec une autre source d'erreur, consistant en ce qu'une partie du sel *e* se dissocie; l'ammoniaque qui devient libre augmente alors la tension. Cette tension devient un minimum par addition du racémate acide: $(A z H_4 . C_4 H_5 O_6)_2$, comme le prouvent des expériences avec deux tensimètres qui furent remplis tous deux, d'une part avec du chlorure de calcium fondu, et d'autre part avec un mélange des sels $a + b + c$ avec le racémate acide nommé; le résultat était environ le même, quant à la tension, à des températures différentes (de 16° à 26° environ).

Les tensions suivantes devenant égales:

1 d'une solution saturée des sels *a* et *d*,
2 „ „ „ „ „ *a* et *e*,
3 „ „ „ „ „ *d* et *e*,
4 de l'eau de cristallisation du sel *a*,

on peut faire par conséquent un choix de six combinaisons. Les auteurs se sont servis de 1 (ou de 2) et de 4. Dans cette série d'expériences, une partie du tensimètre contenait du sel *a*, privé de la moitié de son eau de cristallisation (c'est alors qu'il se forme aussi la quantité nécessaire du racémate d'ammonium acide), donnant la tension de l'eau de cristallisation. L'autre partie de l'appareil contenait de même ce sel, mais avec addition d'une quantité d'eau convenable; au-delà de 28° cette partie contenait donc une solution saturée de *a* et de *d* ou *e*. La température, à laquelle la différence de tension est zéro, est le point de transition correspondant. On trouva la température de 34.45°.

Après cette étude les auteurs fixèrent de nouveau leur attention sur le point de transition de *a* et de *b* et *c* (pour lequel on avait accepté d'abord la valeur de 27°; voir plus haut). Vu que la seconde réaction (donnée auparavant) se manifeste déjà au dessous de 27°, il fallut neutraliser la tension de l'ammoniaque (voir ci-dessus); cela fut fait de la même

manière qu'auparavant. On choisit du reste d'une part la tension de l'eau de cristallisation d'un mélange des sels *b* et *c* (partiellement déshydraté) avec du sel *d*, et du racémate acide d'ammonium (voir auparavant), d'autre part le même mélange avec addition d'eau, donnant la tension de la solution saturée. Ces deux tensions faisaient équilibre au point de transition, qui répondait à la température de 26.6°.

Les auteurs ont donné des figures, en partie schématiques, des points de transition, en prenant comme base quelques données, concernant la solubilité des sels en question. Enfin ils trouvent par le calcul, pour un mélange des sels *b* et *c* et des sels *d* et *e*, un troisième point de transition qu'ils déterminent avec le dilatomètre, et répondant à la température d'environ 29°; ce point est contrôlé du reste par le calcul en se fondant sur des données et des spéculations thermiques; ils trouvent ainsi 29.5°.

Quant à ce troisième point de transition, nous renvoyons le lecteur au travail original.

E. M.

A nos lecteurs.

Le „Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas" vient de terminer sa quinzième année. Selon l'opinion de la Rédaction le droit et la possibilité de son existence ont été suffisamment démontrés.

La Rédaction a cru agir tant dans l'intérêt du Recueil que dans celui de ses lecteurs en priant quelques chimistes belges de participer à son oeuvre. Cet appel ayant été chaleureusement accueilli par eux, le Recueil comprendra dorénavant les mémoires originaux et les communications présentés à la Rédaction par les chimistes néerlandais et belges, et en outre une analyse des travaux de chimie pure et appliquée, publiés autre part par eux.

Il paraîtra à des époques indéterminées, en numéros de longueurs différentes, sous le titre de: **Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique,** sous la Rédaction de M.M.: W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF, E. MULDER, G. I. W. BREMER, I. F. EYKMAN, A. F. HOLLEMAN, C. A.

LOBRY DE BRUYN, L. HENRY et W. SPRING, avec la collaboration de M.M.: L. ARONSTEIN, H. BEHRENS, H. ELION, H. I. HAMBURGER, I. D. VAN DER PLAATS, P. VAN ROMBURGH, H. P WIJSMAN Jr., E. COHEN, W. STORTENBEKER, H. C. WIND, Ed. BOURGEOIS, P. HENRY, A. JORISSEN et J. KRUTWIG.

Rien ne sera changé pour le moment dans les conditions. Les auteurs ont droit à 50 tirages à part de leurs mémoires.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

A.

Pages

ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.). Sur la d-mannose cristallisée . 221

—— et C. A. LOBRY DE BRUYN. Sur quelques nouvelles hydrazones des sucres; les naphtylhydrazones et les phénylhydrazones alkylées (méthyl-, éthyl-, amyl-, allyl- et benzyl-) I 97

—— Sur les méthyl-, éthyl-, amyl-, allyl-, benzylphénylhydrazones et les β-naphtylhydrazones des sucres 225

—— Voyez: BRUYN (C. A. LOBRY DE) et ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.).

B.

BAUCKE (H). Sur l'amide de l'acide phénylpropiolique. . . . 123

—— Action de l'ammoniaque sur les éthers de l'acide phénylbibromopropionique 128

BOESEKEN (J.). Note sur la méthode de condensation de M. Claisen 161

BREUKELEVEEN (M. VAN). Sur la composition des gaz se dégageant de l'eau d'un puits près d'Enkhuizen (Hollande septentrionale) 280

BRUYN (C. A. LOBRY DE). L'hydrazine libre I 174

—— Action des iodures alkylés sur l'hydroxylamine (Rectification) 185

—— et LEENT (F. H. VAN). Dérivés ammoniacaux de la mannose, de la sorbose et de la galactose 81

—— et LEENT (F. H. VAN). Contributions à la connaissance des corps aromatiques nitrés.

X. Substitution directe des groupes nitro par le chlore (brome) par l'action de l'acide chlor- (brom) hydrique . 84

Pages.

XI. Action de la potasse méthylalcoolique sur l'acide trinitrobenzoïque 89

—— et ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.). Transformation des sucres sous l'influence de l'hydroxyde de plomb 92

—— Voyez: ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.) et BRUYN (C. A. LOBRY DE).

D.

DAM (W. VAN). De l'action des hypobromites alcalins sur la succindiamide 101

DORP (W. A. VAN). Voyez: HOOGEWERFF (S) et DORP (W. A. VAN).

E.

ELION (H.) Notices sur le dosage gravimétrique des sucres et de la maltose en particulier, au moyen de la liqueur de Féhling 116

ERP (H. VAN). Voyez: FRANCHIMONT (A. P. N.) et ERP (H. VAN).

EYKMAN (J. F.). Recherches réfractométriques (suite) 52

F.

FRANCHIMONT (A. P. N.). L'action de l'acide azotique sur les mono-et les diméthylamides 61

—— et ERP (H. VAN). L'oxalpipéridide et son action avec l'acide azotique 66

—— —— L'action des alcalis sur les nitramines aliphatiques neutres 165

—— et TAVERNE (H. J.) Quelques pipéridides et leur action avec l'acide azotique 69

—— et UMBGROVE (H.). L'allylméthylenitramine, un corps isomère et leurs dérivés bromés 195

—— —— Sur la méthylenitramine, la diméthylenitramine et l'un de ses isomères 211

G.

GOLDSCHMIDT (H.) Voyez: HOFF (J. H. VAN 'T), GOLDSCHMIDT (H.) et JORISSEN (W. P.).

H.

Pages.

HAMBURGER (H. J.). La détermination du point de congélation du lait, comme moyen de découvrir et d'évaluer la dilution par l'eau 349

HERINGA (J.). Voyez: MULDER (E.) et HERINGA (J.).

HOFF (J. H. VAN 'T), GOLDSCHMIDT (H.) et JORISSEN (W. P.). Sur le dédoublement de l'acide racémique et du racémate de Scacchi 373

HOITSEMA (C.). Palladium et hydrogène 370

HOLLEMAN (A. F.). Sur l'oxalène-monoamidoxime et l'hydroxyloxamide 148

—— Note sur la préparation du phénylacétylène 157

—— Notices sur les fulminates 159

—— Recherches sur le phénylnitrométhane (Troisième communication) 356

—— Recherches sur le phénylnitrométhane (Quatrième communication 365

HOOGEWERFF (S.) et DORP (W. A. VAN) Quelques observations sur l'action des hypochlorites et des hypobromites alcalins sur les amides, à l'occasion d'un mémoire de M. M Weidel et Roithner 107

J.

JORISSEN (W. P.). Voyez; HOFF (J. H. VAN 'T), GOLDSCHMIDT (H.) et JORISSEN (W. P).

K.

KRAMERS (G.). Sur le dosage des sels de quinine par le nitroprussiate de sodium 138

L.

LEENT (F. H. VAN) Voyez: BRUYN (C. A. LOBRY DE) et LEENT (F. H. VAN).

M.

MEULEN (P. H. VAN DER). Sur quelques iso-imides. 282

—— L'action des alcools sur les iso-imides 323

MULDER (E.) et HERINGA (J.). Sur un peroxyazotate d'argent . 1

—— II. Sur un peroxyazotate d'argent 235

P.

Pages.

PLUGGE (P. C.). L'identité de la baptitoxine et de la cytisine. La présence de la cytisine dans plusieurs papilionacées. Matrine, l'alcaloïde de Sophora angustifolia 187

R.

REINDERS (R. U.). La vitesse de la transformation des composés diazoamidés dans les corps amidoazoïques isomères 230

ROMIJN (G.). Sur le dosage de l'oxygène dans les eaux . . . 76

S.

SLOOTEN (W. VAN DER). Contributions à l'étude des composés homologues de la caféine 188

SMITS (A.). Sur l'azoture de magnésium 135

U.

UMBGROVE (H.) Voyez: FRANCHIMONT (A. P. N.) et UMBGROVE (H.).

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

A.

Acide azotique. L'action de l'acide azotique sur les mono-et les diméthylamides. A. P. N. Franchimont. p. 61—65. L'oxalpipéridide et son action avec l'acide azotique. A. P. N. Franchimont et H. van Erp. p. 66—68. Quelques pipéridides et leur action avec l'acide azotique. A. P. N. Franchimont et H. J. Taverne. p. 69—76.

Acide α-camphoramique. Ether méthylique de l'acide α-camphoramique. P. H. van der Meulen. p. 329.

Acide α-camphorméthylamique. Ether méthylique de l'acide α-camphorméthylamique. P. H. van der Meulen. p. 332.

Acide β-camphoramique. Ether méthylique de l'acide β-camphoramique. P. H. van der Meulen. p. 333.

Ether éthylique de l'acide β-camphoramique. P. H. van der Meulen. p. 334.

Acide β-camphorméthylamique. Ether méthylique de l'acide β-camphorméthylamique. P. H. van der Meulen. p. 335.

Acide α-hémipinamique. Chlorhydrate de l'iso-éther méthylique de l'acide α-hémipinamique. P. H. van der Meulen. p. 335.

Acide β-hémipinamique. Ether méthylique de l'acide β-hémipinamique. P. H. van der Meulen. p. 338. Ether éthylique. p. 339.

Acide α-hémipinbenzylamique. Ether méthylique de l'acide α-hémipinbenzylamique. P. H. van der Meulen. p. 340.

Acide β-hémipinbenzylamique. Ether méthylique de l'acide β-hémipinbenzylamique. P. H. van der Meulen. p. 341.

Acide phénylbibromopropionique. Action de l'ammoniaque sur les éthers de l'acide phénylbibromopropionique. H. Baucke. p. 128—134.

Acide phénylpropiolique. Amide de l'acide phénylpropiolique. H. Baucke. p. 123—128.

Acide phtalphénylamique. Chlorhydrate de l'isoéther méthylique de l'acide phtalphénylamique. P. H. van der Meulen. p. 343. Isoéther méthylique. p. 344. Sel d'argent p. 346. Ether normal méthylique. p. 347.

Acide racémique. Sur le dédoublement de l'acide racémique et du ramémate de Scacchi. Voyez: Dédoublement.

Acide succinbenzylamique. Ether méthylique de l'acide succinbenzylamique. P. H. van der Meulen. p. 342.

Acide succinphénylamique. Ether méthylique de l'acide succinphénylamique. P, H. van der Meulen. p. 341.

Allylhydrazones des sucres. Voyez: Méthylhydrazones des sucres.

Allyleméthylenitramine, L'allyleméthylenitramine, un corps isomère et leurs dérivés bromés. H. Umbgrove et A. P. N. Franchimont p. 195—211. Action d'une lessive caustique p. 199. Action de l'hydroxyde d'argent p. 202. Action du permanganate de potassium p. 203. Action du brome p. 205. Isomère de l'allyleméthylenitramine p. 207. Action d'une lessive caustique p. 208. Action du brome p. 209.

Amylhydrazones des sucres. Voyez: Méthylhydrazones des sucres.

Azoture. Sur l'azoture de magnésium. A. Smits. p. 135—137.

B.

Baptitoxine. L'identité de la baptitoxine et de la cytisine. La présence de la cytisine dans plusieurs papilionacées. Matrine, l'alcaloïde de Sophora angustifolia. P. C. Plugge. p. 187.

Benzylphénylhydrazones des sucres. Voyez: Méthylhydrazones des sucres.

C.

Caffeine. Contributions à l'étude des composés homologues de la caffeine. W. van der Slooten. p. 188.

Condensation. Note sur la méthode de condensation de M. Claisen. J. Boëseken. p. 161—164.

Corps aromatiques nitrés. Contributions à la connaissance des corps aromatiques nitrés. C. A. Lobry de Bruyn et F. H. van Leent. p. 84.

X. Substitution directe des groupes nitro par le chlore (brome) par l'action de l'acide chlor- (brom) hydrique. p. 84—88.

XI. Action de la potasse méthylalcoolique sur l'acide trinitrobenzoïque [$COOH_1$, $(NO_2)^3 \cdot_{2 \cdot 4 \cdot 6}$]. p. 89—91.

Cytisine. Voyez: Baptitoxine.

D.

Dédoublement. Sur le dédoublement de l'acide racémique et du racémate de Scacchi. J. H. van 't Hoff, H. Goldschmidt, W. P. Jorissen. p. 373—376.

Diméthylenitramine. Voyez: Méthylenitramine.

Dosage. Sur le dosage de l'oxygène dans les eaux. G. Romijn. p. 76—80.

—— Notices sur le dosage gravimétrique des sucres, et de la maltose en particulier, au moyen de la liqueur de Féhling. H. Elion. p. 116—122.

—— Sur le dosage des sels de quinine par le nitroprussiate de sodium. J. G. Kramers. p. 131—147.

E.

Ethylhydrazones des sucres. Voyez: Méthylhydrazones des sucres.

F.

Fulminates. Notices sur les fulminates. A. F. Holleman. p. 159—160. Solubilité du fulminate de mercure dans l'eau. p. 159. Solubilité du fulminate d'argent dans l'eau. p. 159. Fulminate de soude. p. 160.

G.

Galactose. Dérivés ammoniacaux de la mannose, de la sorbose et de la galactose. C. A. Lobry de Bruyn et F. H. van Leent. p. 81.

Gaz se dégageant de l'eau. Sur la composition des gaz se dégageant de l'eau d'un puits près d'Enkhuizen (Hollande septentrionale). M. van Breukeleveen. p. 280—281.

H.

Hydrazine. L'hydrazine libre. C. A. Lobry de Bruyn. p. 174—184. Propriétés physiques p. 177. Propriétés chimiques p. 182.

Hydrazones. Sur quelques nouvelles hydrazones des sucres; les

naphtylhydrazones et les phénylhydrazones alkylées (méthyl-, éthyl-, amyl-, allyl- et benzyl) I. W. Alberda van Ekenstein et C. A. Lobry de Bruyn. p. 97—99.

Hydroxylamine. Action des iodures alkylés sur l'hydroxylamine (Rectification). C. A. Lobry de Bruyn. p. 185—186.

Hydroxyloxamide. Sur l'oxalène-monoamidoxime et l'hydroxyloxamide. A. F. Holleman. p. 148.

Hypobromites alcalins. De l'action des hypobromites alcalins sur la succindiamide. W. van Dam. p. 101—106.

Hypochlorites alcalins. Quelques observations sur l'action des hypochlorites et des hypobromites alcalins sur les amides, à l'occasion d'un mémoire de M. M. Weidel et Roithner. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 107—115.

I.

Isoimides. Sur quelques isoimides. P. H. van der Meulen. p. 282—287. α-Hémipinbenzylisoimide p. 282. β-Hémipinbenzylisoimide p. 285. Phtalphénylisoimide p. 286.

—— L'action des alcools sur les isoimides. P. H. van der Meulen. p. 323—348.

L.

Lait. La détermination du point de congélation du lait, comme moyen de découvrir et d'évaluer la dilution par l'eau. H. J. Hamburger. p. 349—355.

Leerboek. Leerboek der organische chemie door Dr. A. F. Holleman, Hoogleeraar te Groningen. J. B. Wolters, Groningen 1896. p. 190.

M.

Maltose. Voyez: Dosage.

Mannose. Dérivés ammoniacaux de la mannose, de la sorbose et de la galactose VII. C. A. Lobry de Bruyn et F. H. van Leent. p. 81—83.

d-**Mannose.** Sur la d-mannose cristallisée. W. Alberda van Ekenstein. p. 221—224.

Matrine. Voyez: Baptitoxine.

Méthylamides. L'action de l'acide azotique sur les mono-et les diméthylamides. A. P. N. Franchimont. p. 61.

Méthylenitramine. Sur la méthylenitramine, la diméthylenitramine et l'un de ses isomères. A. P. N. Franchimont et H. Umbgrove. p. 211—220.

Méthylhydrazones des sucres. Sur les méthyl-, éthyl-, amyl-, allyl-, benzylphénylhydrazones et les β-naphtylhydrazones des sucres. W. Alberda van Ekenstein et C. A. Lohry de Bruyn. p. 225—229.

N.

β-Naphtylhydrazones des sucres. Voyez: Méthylhydrazones des sucres.

Nitramines. L'action des alcalis sur les nitramines aliphatiques neutres. A. P. N. Franchimont et H. van Erp. p. 165—173.

O.

Oudemans. Antoine Corneille Oudemans. p. 281—310. Liste chronologique et complète des travaux de M. A. C. Oudemans Jr. p. 310—321.

Oxalène-monoamidoxime. L'oxalène-monoamidoxime et l'hydroxyloxamide. A. F. Holleman. p. 148—156.

Oxalpipéridide. L'oxalpipéridide et son action avec l'acide azotique. A. P. N. Franchimont et H. van Erp. p. 66.

Oxygène. Sur le dosage de l'oxygène dans les eaux. G. Romijn. p. 76.

P.

Palladium et hydrogène. C. Hoitsema. p. 373—373.

Peroxy-azotate d'argent. E. Mulder et J. Heringa. (Premier Mémoire). p. 1—51. Mode de préparation p. 3. Expériences sans neutralisation de la solution p. 4. Expérienees avec neutralisation de la solution p. 5. Analyse du composé argentique préparé sans neutralisation p. 10. Le composé noir avec de l'eau p. 18. Avec neutralisation de la solution p. 20. Sur la décomposition spontanée du composé noir cristallisé p. 32. Résumé p. 48. (Deuxième Mémoire) p. 235—279. Sur la présence ou l'absence d'eau dans le composé argentique non cristallin p. 237. Sur les diverses manières dont peut se décomposer le corps, quand la vitesse de décomposition varie p. 262. Exemple d'une décomposition très-lente p. 269. Sur la préparation du composé noir cristallin p. 273. Histoire et littérature du corps noir cristallin p. 274. Conclusion p. 276.

Phénylacétylène. Note sur la préparation du phénylacétylène. A. F. Holleman. p. 157—158.

Phénylnitrométhane. Recherches sur le phénylnitrométhane. A. F. Holleman. (Troisième communication) p. 356—364. Action du chlorure de benzoyle sur le Na-phénylnitrométhane p. 359. Action du chlorure de l'acide para-nitrobenzoïque sur le Na-phénylnitrométhane p. 360. Action du chlorure de benzoyle sur le K-p-nitrophénylnitrométhane p. 363. (Quatrième communication) p. 365—369. Sur les trois dérivés nitrés du phénylnitrométhane p. 365.

Pipéridides. Voyez: acide azotique.

Q.

Quinine. Sur le dosage des sels de quinine par le nitroprussiate de sodium. J. G. Kramers. p. 138.

R.

Réfraction. Recherches réfractométriques. Suite. J. F. Eykman. p. 52—60.

S.

Sorbose. Dérivés ammoniacaux de la mannose, de la sorbose et de la galactose. VIII. C. A. Lobry de Bruyn et F. H. van Leent. p. 82.

Succindiamide. L'action des hypobromites alcalins sur la succindiamide. W. van Dam. p. 101—106.

Sucres. Action des alcalis sur les sucres. C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein. p. 92—96. III. Transformation des sucres sous l'influence de l'hydroxyde de plomb.

—— Notices sur le dosage gravimétrique des sucres, et de la maltose en particulier, au moyen de la liqueur de Féhling. Voyez: Dosage.

T.

Trichloracétpipéridide. Préparation et propriétés. A. P. N. Franchimont et H. J. Taverne. p. 70.

V.

Vitesse de transformation. La vitesse de la transformation des composés diazoamidés dans les corps amidoazoïques isomères. R. U. Reinders. p. 230—233.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY

ERRATA.

---

p. 223, ligne 1 et 4 en montant, *lire*: *x au lieu de*: x.

„ 224, „ 1 et suivantes en descendant, *lire*: *x*, *au lieu de*: x.

„ „ „ 7 en descendant, *lire*: 36° 3′, *au lieu de*: 36° 31′.

„ 356, „ 1 „ „ Recherches sur le phénylnitrométhane, *au lieu de*: Recherches de phénylnitrométhane.

„ 369, „ 1 en descendant, *lire*: Toute coloration avait disparu après 5 minutes, *au lieu de*: Cependant elle persistait encore pendant plusieurs heures.

„ „ „ 5 en descendant, *lire*: cependant la coloration persistait encore pendant plusieurs heures, *au lieu de*: après environ 1 minute la coloration avait disparu.

RETURN TO → CHEMISTRY LIBRARY
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1 [redacted] | 2 | 3
4 | 5 | 6

2-HR USE

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036881446
QD1
R36
v.15
122081